



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91100960.4

[51]Int.Cl⁶

B01D 53/48

[45]授权公告日 1996年12月4日

[24]颁证日 96.9.21

[21]申请号 91100960.4

[22]申请日 91.2.8

[30]优先权

[32]90.2.9 [33]JP[31]31184/90

[32]90.2.23 [33]JP[31]41114/90

[73]专利权人 三菱重工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 小川纪一郎 末弘贡 泉顺 濂户徹
光冈薰明

B01D 53/62

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

B01D 53/047 C10K 3/02

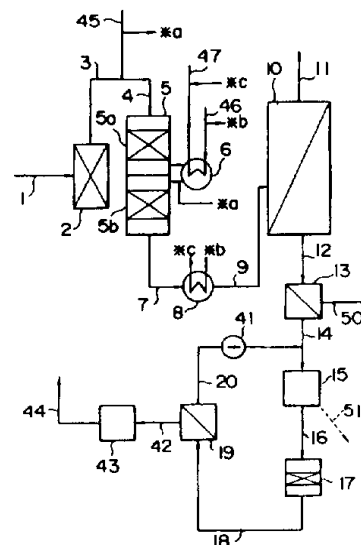
代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 煤或重油气化气体的精制方法

[57]摘要

煤或重油气化气体纯化方法，是注入蒸汽后在带气体温控用热回收装置 CO 转化反应器中处理而将 CO 转化成 CO₂，反应器排出气温度用热回收装置控制，同时除去气中 CO₂ 和硫而获得精制气，除去的 CO₂ 和硫相互分开；分出 CO₂ 后的硫化物中 H₂S 在柯劳斯法装置中转化为元素硫后而得以回收；而煤气化复合发电设备是在气体精制装置和燃气轮机发电设备的燃烧器之间设有 CO 转为 CO₂ 的反应器，从气中除 CO₂ 的除去器和从其中处理后的煤气中分出硫化物的分离器。



权 利 要 求 书

1. 煤或重油气化气体的精制方法，其特征在于在通过干法用吸附剂吸收除去煤或重油的气化气中含有的硫化化合物的煤或重油的气化气精制方法中，向 CO 转化反应装置中供入煤或重油的气化气的同时，向该反应装置中注入蒸汽，将从该反应装置的上流侧反应部出来的气体通过热回收装置进行热回收后，使其进入该反应装置的下流侧反应部，在该反应装置中所说的煤或重油的气化气中的 CO 转化成 CO_2 ，通过热回收使该反应装置出口处的气体温度控制在 500°C 以下，将通过进一步热回收使温度降至 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 的气体导入充填有 CO_2 和硫化化合物的吸附剂的除去装置中，通过干式 PSA 方法，吸附、除去上述气体中的 CO_2 和硫化化合物得到精制气体。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于将含有从上述除去装置的吸附剂脱吸附并浓缩的 CO_2 和硫化化合物的气体导入充填有硫化化合物的吸附剂的 CO_2 分离器中，通过 PSA 方式分离 CO_2 ，通过将含有来自所说的 CO_2 分离器的浓缩的硫化化合物的气体用柯劳斯(Claus)法硫回收装置回收，将除去的 CO_2 与硫化化合物分离。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于将分离出 CO_2 的上述硫化化合物中的 H_2S 在柯劳斯法硫回收装置转化成元素硫进行回收，还原后导入 H_2S 分离器分离 H_2S 后，再循环到上述的柯

劳斯法硫回收装置中使其转化成元素硫进行回收的同时，将残余的废气烧掉。

4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于向转化反应装置中供入燃气轮机的抽气蒸汽，将来自 H_2S 分离器的含 H_2S 气体返回到气体精制装置的入口管路中，在转化反应装置的前流处设置所说的气体精制装置。

说 明 书

煤或重油气化气体的精制方法

本发明涉及煤或重油气化气体精制方法，其中将煤或重油气化气体等生成气中含有的一氧化碳转化成二氧化碳而除去，同时从气体中除去硫化物。

在将重油、煤、天然气等气化而制造甲烷、甲醇、氨等的现有多功能煤气化设备中，考虑了除去二氧化碳(下称 CO_2)，硫化氢(下称 H_2S)等，但均为湿法气体纯化方法，未见发表与干法气体纯化方法结合应用的文献。

现有煤气化复合发电设备如图 3 所示流程进行发电。

如图所示，煤 a 细粉碎后，与气化剂 q (空气或氧气)一起送入气化炉 b ，生成以一氧化碳(下称 CO)，氢(下称 H_2)作为主要成分的可燃性气 c 。

生成气 c 中含有煤尘，硫化氢(下称 H_2S)，氧硫化物(下称 COS)等硫化物，可送入除尘装置 d 中除尘而得除尘气 e ，然后再送入脱硫装置 f 中脱硫而得精制气 g 。被除去的硫化物作为元素硫回收，而纯化气则作为燃料而送入燃气轮机 i 。

经燃气轮机 i 作功后的排气再经热回收锅炉 l 进行热回收，然后从烟筒 n 排出。另一方面，气化炉 b 和热回收锅炉 l 等产生的蒸汽送入汽轮机 p 而进行发电(气化炉 b 的蒸汽管线未示出)。

而且， j_1 、 j_2 分别为燃气轮机 i 和汽轮机 p 驱动的发电机， o 为汽轮机的冷凝水器。

这种煤气化复合发电设备可让煤在气化炉中气化而得煤或重油气化气体，但不能用其进行高效率发电，而且热回收锅炉排出气为低 SO_x ，低 NO_x 洁净气， CO_2 可就这样排入大气中，因此无需特别考虑 CO_2 的除去。

近来，提出了地球变暖的问题。这方面， CO_2 的贡献最大，降低其排放量也就成了世界性课题。

图 4 更详细地说明了现有煤气化复合发电设备，其中举例说明了用空气作气化剂的吹空气气化设备。

如图所示，21 为煤气化炉，将煤送入此煤气化炉 21 之中。煤在高温高压下经空气气化，转换成以 CO 、 H_2 、 N_2 为主的燃料生成气。将该生成气送入由多个热交换器构成的气体冷却器 22，气体保有的显热加热水，从而产生蒸汽。

从煤气化炉 21 出来的生成气送入除尘装置，脱硫装置等构成的气体精制装置 23 中，得以从气体中除去煤尘， H_2S ， COS 等硫化物杂质。

这样净化后的气体送入燃烧器 24 进行燃烧。这样燃烧产生的气体送入燃气轮机 25，而燃气轮机 25 又分别驱动发电机 26 和空气压缩机 27，经空气压缩机 27 压缩的空气分别作为燃烧用空气和气化用空气送入燃烧器 24 和煤气化炉 21。

从上述燃气轮机 25 出来的高温燃气轮机排气送入废热回收锅炉 28，加热水而产生蒸汽，然后从烟筒放入大气中。

废热回收锅炉 28 中产生的蒸汽与煤气化炉 21 内的气体冷却器 22 中产生的蒸汽一起送入属于汽轮发电设备的汽轮机 29，汽轮机 29 即可驱动发电机 30。31 为冷凝水器。

从该现有技术例子中可以看出，在现有煤气化复合发电设备情形下，主要目的是达到设备高效率，而没有特别考虑到气体生成气中 CO_2 的除去。在重油气化发电设备中也是这样。

如图 4 所示，现有空气氧化气化设备情形下，在煤气化炉 21 中用空气进行气化。生成以 CO , H_2 , N_2 为主的生成气，其组成可如同第 1 表中 A 点所示，这种生成气作为燃气轮机燃烧器燃料时粉尘浓度过高，从对环境影响角度看， SO_x (这里为 H_2S) 含量也太高，因此要送入气体精制装置 23 中除尘，脱硫。

作为气体精制装置 23，可在常温附近 (最高 100°C 下) 将在永久洗涤器中进行的除尘与用化学吸收液进行的脱硫装置组合成所谓湿法。但是，从提高热效率的观点看，要采取特别有利于发电的干法。干法不在中高温区域 ($300-800^\circ\text{C}$) 的气氛下使用吸收液，而进行固状除尘，脱硫。就脱硫方式而言，可采用氧化铁类吸收材料形成固定床。因此干法进行的气体精制装置 23 出来的净化气体的组成如第 1 表 B 点所示。

这样一来，从废热回收锅炉 28 出来而流向烟筒的气体组成就如第 1 表 C 点所示。

第 1 表

項目		处 所		
		A 点	B 点	C 点
温度 (°C)		400~450	400~450	100~130
压力 (at)		20 ~ 25	20 ~ 25	1.03
气 体 組 成 Vol (%)	CO	25.7	25.2	0
	CO ₂	3.4	3.6	7.7
	H ₂	11.1	10.9	0
	H ₂ O	3.2	3.5	4.9
	N ₂ 他	56.6	56.8	87.4
发热量 HHV (Kcal/Nm ³)		1100	1100	0
粉尘浓度 (mg/Nm ³)		3,000	10 ~ 30	< 10
S 化合物 (ppm)		1000	< 100	< 50

注：上述 A 点—C 点在图 4 中标为 A—C。

注：上述 A 点—C 点在图 4 中标为 A—C。

因此，在现有空气氧化设备的情形下，仅限于 CO_2 的除去、回收，而未作任何其它考虑。不过，现有技术中就设置这种 CO_2 除去设备而言，会产生以下问题。

一般来说，在废热回收锅炉 28 出口处设置 CO_2 除去装置的情况下，通常，燃气轮机燃烧用空气，与锅炉排气相比，则接近约 2 倍的排气量，不管 CO_2 除去装置形式如何，都会使 CO_2 除去装置大型化。导致费用增加。而且，在燃气轮机排气中设置其它设施会使燃气轮机出口排气压高，从而导致燃气轮机 25 的输出功率降低，性能因此而下降。

此外，在煤气化炉 21 和燃气轮机 25 之间设置 CO_2 除去装置，若与燃气轮机排气量相比，则气体量为约 $1/4$ 。而且，必须在 20—40atm 高压的气氛中才能达到良好的 CO_2 除去效率。但是，在吹空气情形下，就气体组成而言， CO_2 不会超过全部碳化合物的约 20—25%。因此不能指望提高全部 CO_2 除去效率。而且，对应于 CO_2 除去的比例，还会出现燃气轮机 25 的输出功率稍微下降的问题。

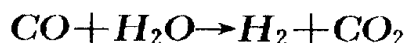
采用氧气或富氧空气作为气化剂的氧气氧化气化设备流程如图 2 所示，将氧气或富氧空气导入煤气化炉 21，代替气化用空气。结果是使煤气化炉出口（或气体精制装置出口）气的发热量上升（约 $2500\text{Kcal}/\text{Nm}^3$ ）。因此，与空气气化相比，生成气量达到约 $2/1$ 左右。而且，从该生成气中除去 CO_2 可能变得容易起来，但与吹空气情形一样，本质的问题仍然没有解决。

此外，就使用氧气情形而言，当然是有必要使用氧气设备的，

但另一方面，从设备效率，经济性方面来看，与吹空气情形比起来，也有不利的一面。

如上所示，在现有煤气化复合发电设备情形下，必须考虑在气化炉出口气流和废热回收锅炉出口气流处进行除去 CO_2 的气体精制操作。由于前者处理气量仅为后者的 $1/2$ 以下，装置紧凑，能量消耗也少，可较为经济地进行处理。但是，如前所述气化炉出口气中的含碳成分气 (CO, CO_2 气) 几乎均为 CO ， CO_2 通常很少，为 5% 以下。因此，水分 (下称 H_2O) 会与 CO 进行反应，生成 CO_2 和 H_2 ，从而可考虑将含碳气体大致均作为 CO_2 而除去。

就这种方法而言，可考虑采用下式 (I) 所示现有 CO 转化反应方法。但是，从工艺角度看，与 CO 反应的 H_2O 量在气体中不充分，会出现由于反应热致使温度大量上升，对催化剂活性的影响等必须加以克服的问题。



因此，目前一方面就在前述多功能气体设备中进行单乙胺等湿法吸收法。但是，这种方法应用时，由于气体温度低，致使煤气化复合发电设备中燃气轮机的发电效率降低。

另一方面，在干法除去二氧化碳的过程中将 CO_2 和 H_2S 等硫化物一起同时吸收的方法，实际上是用分子筛进行的压力回转吸附法 (*Pressure Swing Adsorption* 下称 *PSA*) 等吸附方法。这种吸附方法中，一般来说，温度越低，吸附效率就越高。而在煤气化复合发电设备情形下，由于温度越高，设备自身的效率就越好，所以有必要在尽可能高的温度下进行操作。

而且，在 *PSA* 吸附方法的脱附气中含有 CO_2 和 H_2S ，这两种成

分分离后有必要分别进行处理。分离出的 H_2S 例如要转化成元素硫回收，而 CO_2 得用放入海中或土壤中等各种办法才可能使其固定化。

本发明第 1 目的是提出在解决前述问题时达到尽可能经济性的高温还原性气精制方法。

为达到上述第 1 目的本发明第 1 方面，是提出一种煤或重油气化气体精制法，其中向煤或重油气化气体注入蒸汽，该气体在设有气体温控用热回收装置的 CO 转化反应器内处理，将煤或重油气化气体中的 CO 转换成 CO_2 。前述 CO 转化反应器放出的气体温度用热回收装置控制，将上述气体中的 CO_2 和硫化化合物除去而得精制气，并把除去的 CO_2 和硫化化合物相互分离。

本发明第 2 方面，是提出一种煤或重油气化气体精制方法，其中在第一方面的基础上，将分离掉 CO_2 的硫化化合物中的 H_2S 经柯劳斯(Claus)法硫回收装置转化成元素硫后而回收，剩余气中含有的硫和硫化化合物经该气体中的 H_2 还原而以 H_2S 形式分离，然后再循环送入柯劳斯法硫回收装置，转化成元素硫后一并回收，剩余排气进行燃烧。

从本发明第 1 和第 2 方面可得到以下效果。

1) 将供入的煤或重油气化气体中的 CO 转化成 CO_2 并将 CO_2 与硫化化合物一起除去，其中可在低能耗条件下将 CO_2 与硫化化合物同时除去。

2) CO 转化反应中，将达到 CO 转化率的必要量蒸汽注入煤或重油气化气体中， CO 转化反应后，由于气体中 H_2O 量达到最少，所以 H_2O 对后续装置的影响就大为降低。

3) CO 转化反应器中设有温控用热回收装置, 在可达到高 CO_2 转换率的同时, 又可将反应器出口气温度降到一定值以下, 如 500°C 以下, 并可延长催化剂寿命。

4) 分离而得的硫化化合物可以高转化率地转化成元素硫, 分离而得的 CO_2 又可作为高纯度气体回收。

5) 由于 CO_2 以及同时的硫化化合物可以高脱除率除去, 所以精制后的煤或重油气化气体不仅可用作燃气轮机的燃料, 又可作为化工原料等使用。

本发明第 2 目的是提出煤气化复合发电设备, 其中可高效率除去 CO_2 并且能量损失最少。

为达到此第 2 目的的本发明第 3 方面是提出煤气化复合发电设备, 其中在设有煤气化炉、从该煤气化炉生成的气体中除去杂质的气体精制装置、具有将该气体精制装置精制后的气体燃烧的燃烧器的燃气轮机发电设备、回收来自该燃气轮机发电设备中燃气轮机排气的热量而产生蒸汽的废热锅炉, 以该废热锅炉产生的蒸汽作为动力的汽轮机发电设备的煤气化复合发电设备中, 在所述气体精制装置和燃气轮机发电设备的燃烧器之间, 设置将经气体精制装置精制后的气体中的 CO 转化成 CO_2 的反应器, 将该反应器生成的 CO_2 从气体中除去的 CO_2 除去器。

按照本发明第 3 方面, 在气体精制装置出口处设置的反应器中, 将蒸汽混入从气体精制装置排出的气体中、将 CO 气体转化成 CO_2 气体, 然后在 CO_2 除去装置中将 CO_2 与主流气分离, 主流气送到燃气轮机发电设备, 而 CO_2 在其回收装置得以回收, 因此可达到以下效果。

(a) 在煤气化复合发电设备中，一方面可以高脱除效率任意除去 CO_2 气，另一方面又可达到低的动力消耗。

(b) 同样，在除去 CO_2 时，还可在高温高压 ($350-500^\circ\text{C}$, $20-400\text{atm}$) 条件下，将碳化合物转化成 CO_2 并将其分离，其中操作易于进行，而且所需能耗非常少。

(c) 分离掉 CO_2 的精制气中 H_2 含量增加，因此可提高燃气轮机的燃烧稳定性。

(d) 被除去的 CO_2 通入气体膨胀器而进行动力回收。

(e) 由于与 CO_2 合流的气体中残存 H_2S , COS 等硫化物也可分离和除去，所以选取吸附材料进行处理后的煤气也可供燃料电池用。

(f) 可使用硫化物分离器作为上流侧气体精制装置之脱硫功能不协调时的补充措施。

第 1 图为本发明煤或重油气化气体精制方法流程的方框图。

第 2 图为本发明煤气化复合发电设备流程的方框图。

第 3 图为现有煤气化复合发电设备流程的方框图。

第 4 图为现有另一种煤气化复合发电设备流程的方框图。

根据本发明第一方面，在 CO 转化反应器中，用催化剂进行前述式(1)所示 CO 转化反应，从而将煤或重油气化气体中所含 CO 转化成 CO_2 。同时转化反应器带有热回收装置，用以处理供入的煤或重油气化气体。因而，装置紧凑，此外能耗低。

(1) 式反应为发热反应(发热量 9.83Kcal/mol)，从化学平衡上看，温度越低越有利，但如前所述，由于在煤气化复合发电设备等之中，温度越高越好，所以在低温下进行反应是不经济的。一方面，

本反应所用催化剂采用的是 $Fe-Cr$ 体系、 $Cu-Zn$ 体系、 $Cu-Cr$ 体系，由于催化剂床层易在高温下引起热劣化，所以从保护催化剂寿命方面看，出口温度最好保持在 $500^{\circ}C$ 以下。但是，在 CO 转化器内，又希望在尽可能高温下进行反应。因该反应为发热反应。所以会伴随着温度上升。因此，如果出口温度一旦越过一定值。例如 $500^{\circ}C$ ，那就要用 CO 转化反应器的热回收装置，来控制反应器内的气体温度。也就是说，如果用热回收装置来控制反应器内的气体温度，就可将反应器出口气体温度抑制在一定值。例如 $500^{\circ}C$ 以下。

此外，在 CO 转化反应器中，与 CO 反应的 H_2O 以蒸汽态注入气体中，根据这样注入的蒸汽量，即可容易地控制 CO 转化率。因而，可注入为达到必要 CO 转化率的蒸汽量。使 CO 转化反应器出口气中的 H_2O 量达到最小，从而可能排除 H_2O 对后流侧装置的影响。

就除去 CO_2 和硫化化合物而言，在采用干法，如 PSA 法之类的吸附装置时，一般来说，与 CO_2 相比， H_2S 对吸附剂的吸附力要大些。按照本发明的第 1 方面，由于气体中 CO_2 浓度通常要比硫化化合物的浓度大 50—500 倍左右，因此吸附剂的必要量要根据 CO_2 浓度来决定。此外，作为吸附剂，可充填对 CO_2 和硫化化合物能同时吸附的物质，或根据各成分而选取至少 2 种有强吸附力的物质。

在 CO 转化反应器出口气温度高时， CO_2 ， H_2S 吸附容量降低，导致吸附剂充填量增大。因此根据本发明第 1 方面，在 CO_2 ，硫化化合物除去工序的上游设置热回收装置，将气体显热回收，从而使温度下降，这样入口气体温度就可控制在例如 $250-300^{\circ}C$ 的低温下，因而可高效率地除去 CO_2 和硫化化合物。

由于除去了 CO_2 和硫化化合物，因此可得到高浓度 H_2 的洁净精制气。这种气体例如可用作为燃气轮机的燃料。由于碳化合物减少，还可降低 CO_2 向大气中排放。

如下所述，从还原性气中分离，除去的 CO_2 和硫化化合物，在例如 PSA 方式等吸附方法的应用场合，可根据 CO_2 和 H_2S 对吸附剂的吸附力差异而进行分离。

根据本发明第 1 方面，在 CO_2 和硫化化合物进行分离的过程中，在应用 PSA 等吸附方式时，对一般吸附剂的相对吸附力大小顺序为 $\text{H}_2\text{S} > \text{CO}_2$ 。因此 H_2S 首先吸附在吸附剂上，待达到吸附平衡后才开始吸附 CO_2 。因此，除了选择可积极吸附 H_2S 的吸附剂而外，重要的是还要控制仅仅吸附 H_2S 的吸附剂充填量。在按本发明第 1 方面进行吸附的情形下，由于被吸附的 H_2S 及其它硫化化合物减压达到所定压力，因此很容易以脱附浓缩状态与 CO_2 分离。另一方面，分离出来的 CO_2 以高纯度气回收。

如上所述，按照本发明第 1 方面，在 CO 转化反应器中将煤或重油气化气体中的 CO 转化成 CO_2 ，其中通过调节向煤或重油气化气体中注入的蒸汽量，因此可控制 CO 转化率，而且还可使 CO 转化反应器出口气中的 H_2O 量减至最小。此外， CO 向 CO_2 的转换反应在煤或重油气化气体的供给侧进行，处理气量少，装置紧凑，而且所需能耗少。

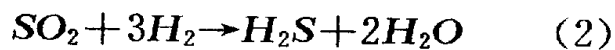
另一方面， CO 转化反应器内的气体温度可用热回收装置控制，因此可使 CO 转化反应效率高，并且可在所希望的温度下进行。

更具体地讲， CO 转化反应器排气的温度用热回收装置调节到所要求温度下， CO_2 和硫化化合物就可高效率地除去，并相互分离。

因此，若按照本发明第1方面，通过煤或重油气化气体的精制，可将CO₂与硫化物一起除去，而且所需能耗少。

根据本发明第2方面，如上所述被分离出的H₂S及其它硫化物被送入柯劳斯法硫回收装置，H₂S用氧气进行部分氧化后，在柯劳斯催化剂存在下生成元素硫后加以回收。

在该柯劳斯硫回收装置出口气流中，除了元素硫的生成物SO₂以外，还有未反应的H₂S等，出口气冷却至130—180°C，气体中的元素硫成分液体，大部分以液态硫回收。残留气中，除H₂S、SO₂以外，还存在微量气态硫，雾末状硫烟雾。气中残存的这种硫和硫化物与气中H₂进行以下式(2)、(3)式还原反应，完全转化成H₂S



这些反应采用例如Co—Mo系，Ni—Mo系还原催化剂，若在200—400°C下，则很容易进行，生成与气中S组分对应的H₂S，因此还原后的气中仅存在H₂S形态硫化物。

在后续H₂S分离工序中，可采用例如PSA方法从N₂、CO₂等气体中分出H₂S。分离出的H₂S回送到柯劳斯法硫回收装置入口处，作为元素硫回收。此外除去H₂S的排气燃烧后放入大气。排气中微量可燃性硫组分(例如H₂S)可通过燃烧，转化成SO₂而放入大气中。

如上所述，按本发明第2方面，即在本发明第1方面的基础上增加从硫化物中回收元素硫的步骤并将残余排气烧掉，然后以实际上无害的状态放入大气中。

实施例

图 1 说明与本发明第 1、第 2 方面相对应的实施例

在图中没有示出的煤气化炉中产生的含 H_2S 、 COS 等硫化化合物的除尘前煤或重油气化气体 1 在例如陶瓷制可在高温下工作的多孔过滤器类干法除尘装置 2 中进行除尘。在管线 3 中从蒸汽管线 45 向除尘后的气体中注入用于 CO 转化反应所需的蒸汽。经过管线 4 将煤或重油气化气体送入 CO 转化反应装置 5 之中。

CO 转化装置 5 中分别充填有可将 CO 转化成 CO_2 的 $Fe-Cr$ 系 $Cu-Zn$ 系或 $Cu-Cr$ 系催化剂，并且具有相互分开的上流侧反应部分 5a 和下流侧反应部分 5b。反应部 5a 出来的气体送入热回收锅炉 6 中，在其中进行热回收后再送入反应部 5b。因此可使反应装置 5 出口气温度不致超过 $500^\circ C$ 。通过这种方式，不仅可防止催化剂高温劣化，而且可使反应平稳进行。

经过 CO 转化反应， CO 可转化成 CO_2 ，而且管线 7 中从反应装置 5 出来的高 H_2 浓度气在热回收锅炉 8 中降温至 $250-300^\circ C$ 后，经管线 9 而送入 CO_2 和硫化化合物的除去装置 10 中。

除去装置 10 中充填有 CO_2 和 H_2S 硫化化合物吸附剂，可进行干法 PSA 类吸附操作。降温至 $250-300^\circ C$ 的气体中的 CO_2 和硫化化合物可用上述吸附剂高效率地吸附并除去。在管线 11 中已除去 CO_2 和硫化化合物而得以纯化的精制气，可用作燃气轮机的燃料。同时，精制气中的碳化合物因如上述那样减少而可使燃气轮机排气中的 CO_2 浓度降低。

另一方面，含有从 CO_2 和硫化化合物除去装置 10 内的吸附剂脱附，并经浓缩的 CO_2 和 H_2S 的气体经管线 12 送入 CO_2 分离器 13，其中充填有例如可吸附 H_2S 及其它硫化化合物的吸附剂，可按 PSA

方式操作。其中 H_2S 及其它硫化化合物被吸附。而高纯度 CO_2 气经管线 30 送入外部加以回收。

从 CO_2 分离器 13 出来并含有浓缩 H_2S 的气体经管线 14 供入柯劳斯法硫回收装置 15 中，在其中转换成元素硫，以液态硫形式从管线 31 排出后得以回收。

从柯劳斯法硫回收装置 15 出来的气体经管线 16 送入依次充填有 $Co-Mo$ 系， $Ni-Mo$ 系还原催化剂的尾气还原反应器 17 中。在其中硫化化合物与气中 H_2 反应，生成 H_2S 后，管线 18 内的气体在采用例如 PSA 方式操作的 H_2S 分离器 19 中分成含 H_2S 的气体 20 和其它气体 42。含 H_2S 的气体 20 被压缩机 41 增压后返送到柯劳斯法硫回收装置 15 入口，进行元素硫回收操作。 H_2S 除去后的排气 42，其可燃成分在燃烧炉 43 中燃烧而生成氧化物后，经管线 44 排放入大气之中。

前述热回收锅炉 6，在进行 2 步 CO 转化反应时，还用来调节后流侧反应部 5b 内的催化剂层温度，其中设有锅炉给水管线 46 和产生蒸汽的管线 47。

此外，前述向煤或重油气化气体管线 3 中注入蒸汽的管线 45 还设有用符号※a 标出的分管，蒸汽由热回收锅炉 46 排出后注入到反应部 5b 的气体中，连接到热回收锅炉 6 的给水管线 46 设有用符号※b 标出的分管，通入热回收锅炉 8。在其中产生的蒸汽用符号※c 标出，送去与蒸汽管线 47 合流。

如上所述，在本实施例 1 中，将煤或重油气化气体中的 CO 转化成 CO_2 ，然后与硫化化合物分开，使净化气 11 中的碳化合物减少。从而降低燃气轮机排气中的 CO_2 浓度。

而且，从煤气化炉出来的气量，与现有烧细粉炭的锅炉排气量相比较，在煤气化炉中吹空气的情况下仅为约 1/2，在吹氧化的情况下仅为 1/4，所以极有利于除去 CO_2 。

再者， CO 转化反应装置 5 中，在不降低设备热效率的范围内，可在低温下进行转化反应，不仅可防止催化剂的高温劣化。而且可高效率地进行 $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ 转化反应。

此外，从气体中分出的 H_2S 等硫化化合物与 CO_2 相互分离，其中 H_2S 转换成元素硫而被回收，其尾气中残存的硫化化合物被还原成 H_2S 后也以元素硫被回收。

然后，从 H_2S 分离器 19 出来且几乎不含 H_2S 的残余排气在燃烧炉 43 中燃烧，之后以实际上无害状态排入大气中。

为得到按干式进料并吹入空气的煤气化炉的复合发电设备用的燃料气，适宜的前述实施例所得结果列于第 2 表。

第 2 表

項目		場所	管綫 1	管綫 4	管綫 9	管綫 11
温度 (°C)			400 ~ 450	350 ~ 400	250 ~ 300	250 ~ 300
压力 (atm)			20 ~ 25	20 ~ 25	20 ~ 25	20 ~ 25
气体 体 組成 (Vol%)	CO		24.1	19.2	3.8	4.9
	CO ₂		4.2	3.3	18.7	2.4
	H ₂		8.6	6.8	22.2	28.5
	H ₂ O		2.8	22.7	7.3	2.5
	N ₂ 他		60.3	48.0	48.0	61.7
发热量 HHV (Kcal/Nm ³)			約 1,000	約 900	約 800	約 1,000
粉尘浓度 (mg/Nm ³)			約 10,000	< 10	< 10	< 10
S 化合物浓度 (ppm)			約 1,000	約 800	約 800	< 100
气体量 (× 10 ³ Nm ³ /H)			860	1,080	1,080	832

如第 2 表所示, 管线 11 内的精制气中 CO 、 CO_2 、粉尘和 S 化合物量显著减少。 H_2O 量也降低不少, 而 H_2 量增加。

但是, 本发明并不仅限于来自煤气化炉的气体, 而且也广泛适用于其它含 CO 和硫化化合物的煤或重油气化气体。

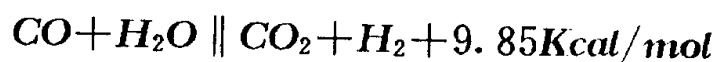
实施例 2

以下说明如图 2 所示本发明上述第 3 方面的实施例 2。图 2 中, 与图 4 相同的的部分用相同符号表示, 也省略了对其详细说明。

如图 2 所示, 煤气化炉 21 (特别是吹压缩空气的煤气化炉) 中生成的气体被送入气体精制装置 23 中, 精制后再送入转化反应器 26 中。在转化反应器 26 中, 送入例如中、低压的汽轮机抽出蒸汽, 而在转化反应器 26 的后流侧设有 CO_2 除去装置 37。

气体精制装置 23 出口气是以 CO 、 H_2 、 N_2 为主要成分的可燃性气体 (参照后续第 3 表的 B 点), 在吹空气气化炉 21 中, 其大致比例为 $\text{CO} \approx 25\%$, $\text{H}_2 \approx 10\%$ 。

这种气体与汽轮机抽出蒸汽混合后送入转化反应器 36 中, 按以下反应将 CO 气转化成 CO_2 气。



从 CO 到 CO_2 的转化反应为放热反应, 从化学平衡上看, 在低温下进行有利, 实际上在 $300-500^\circ\text{C}$ 下操作比较好。

然而, 上述式中, 左边和右边的气体放热量之差仅仅是由 CO 转化为 H_2 所产生的热, 不会有大的妨碍, 而且从燃气轮机燃烧角度看, H_2 的含量增加得越多, 就越能提高燃烧的稳定性。

因此, 从通过转化反应器 36 的气体性质来看, 是以 H_2 、 CO_2 、

N_2 和若干 CO 、 H_2O 为主要成分的可燃性气(第 3 表中 C 点)。将这种气体送入 CO_2 除去装置 27, 使 CO_2 与主流气分开, 将主流气送到燃气轮机 25, 使 CO_2 在回收装置等之中得以回收。因此, 送入燃气轮机 25 的气体就成为以 H_2 、 N_2 气体为主体的气体, (在氧化气化的情况下, 由于没有 N_2 , 所以主要为 H_2), 在燃气轮机 25 中燃烧时 CO_2 的产生, 如第 3 表 D 点所示, 会大大下降, 而且, 由于生成气中 H_2 增加, 因此可增加燃气轮机 25 中的燃烧稳定性。

作为这种 CO_2 除去装置 37, 可采用与周围气氛相适应的气体条件, 最好是采用 PSA 法等物理吸附方式。

此外, 从主流气中分出的 CO_2 , 由于处于加压状态, 设置了例如膨胀器 38 的动力回收结构就可进一步降低动力消耗。但是, CO_2 回收后的状态(固体、液体等)及用途(甲醇等的原料等), 作为排出条件, 系统中的 CO_2 的压力通常没有必要下降至常压。

而且, 在用 PSA 法除去 CO_2 的情况下, 气体纯化装置 23 没有除去的 H_2S , COS 等硫化物(30—100ppm 范围)也可用硫化物分离器 39 分离并除去。这种硫化物分离器 39 可以从 CO_2 除去装置 37 处理后的煤气(D 点)中分离除去硫化物, 从而得到高纯度气, 并按图 2 所示例子, 将其混入煤气化炉 21 出口气中。从硫化物分离器 39 中得到的气体为高纯度气, 适用于燃料电池等要求高纯度燃料气的场合。

此外, 在转化反应器 26 中设置了热回收装置 32、33, 因此可回收转变成 CO_2 时产生的热。

第 3 表

項目		处 所					
		A 点	B 点	C 点	D 点	E 点	F 点
温度 (°C)		400~ 450	400~ 450	250~ 300	250~ 300	100~ 130	< 100
压力 (atm)		20~25	20~25	20~25	20~25	1.03	1.03
气 体 組 成 Vol (%)	CO	25.7	25.2	4.0	4.8	0	0
	CO ₂	3.4	3.6	18.7	1.1	1.7	≈ 90
	H ₂	11.1	10.9	24.5	29.8	0	0
	H ₂ O	3.2	3.5	8.0	9.7	13.4	0
	N ₂	56.4	56.1	44.8	54.6	84.9	≈ 10
发热量 HHV (Kcal/Nm ³)		≈ 1100	≈ 1100	≈ 900	≈ 1100	0	0
粉尘浓度 (mg/Nm ³)		3000	10~30	10~30	10~30	< 10	< 10
S 化合物 (ppm)		≈ 1000	< 100	< 100	< 100	< 50	< 50

注：上述 A 点 ~ F 点在图 2 中标为 A - F。

图. 1

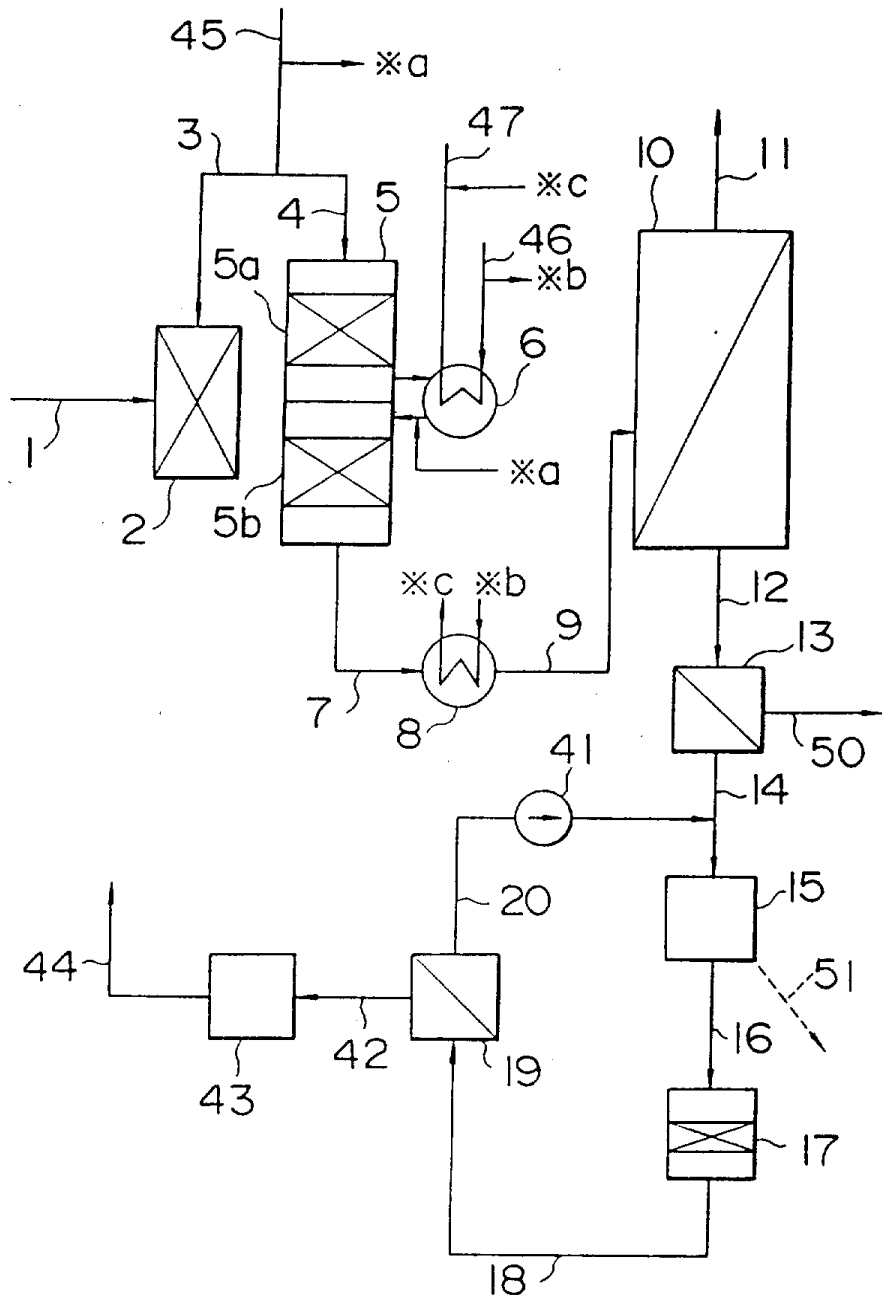


图 2

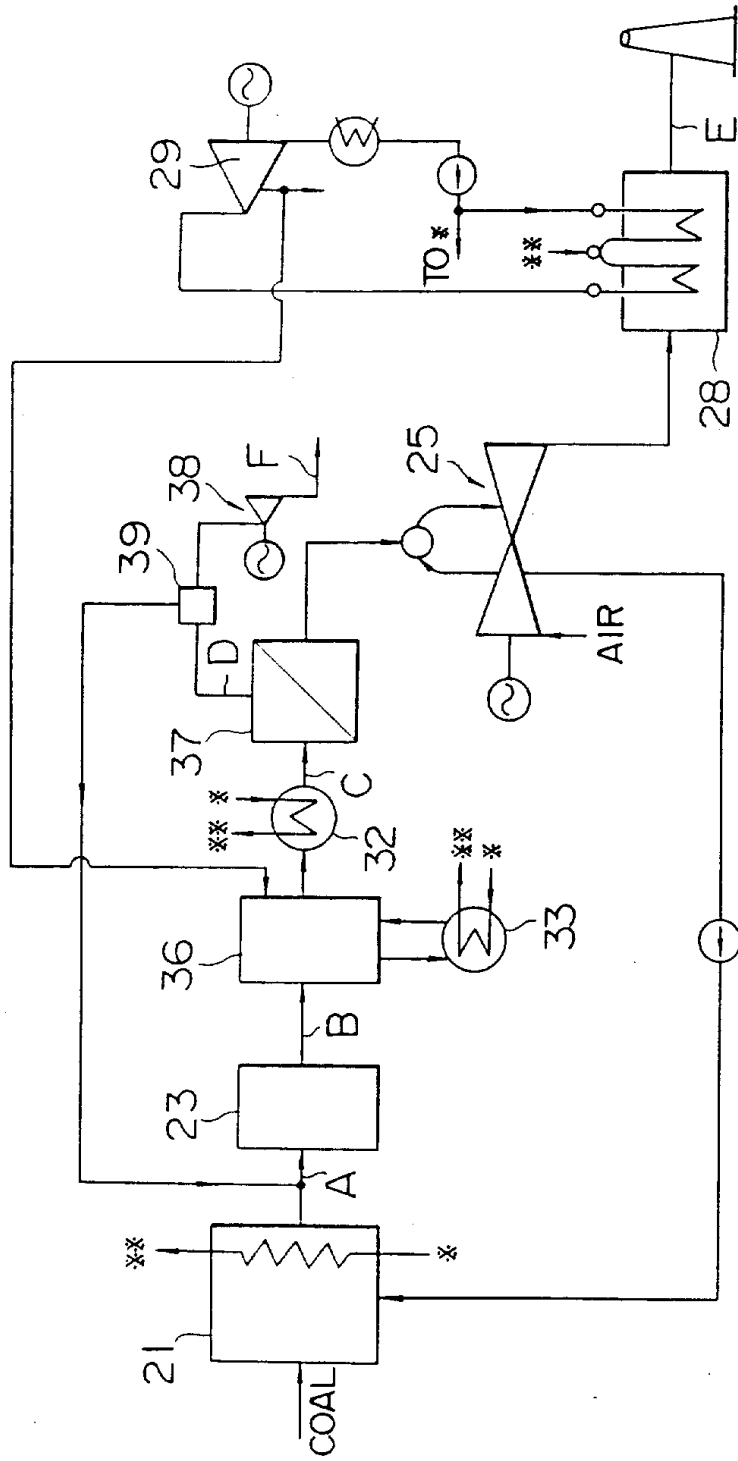


图. 3

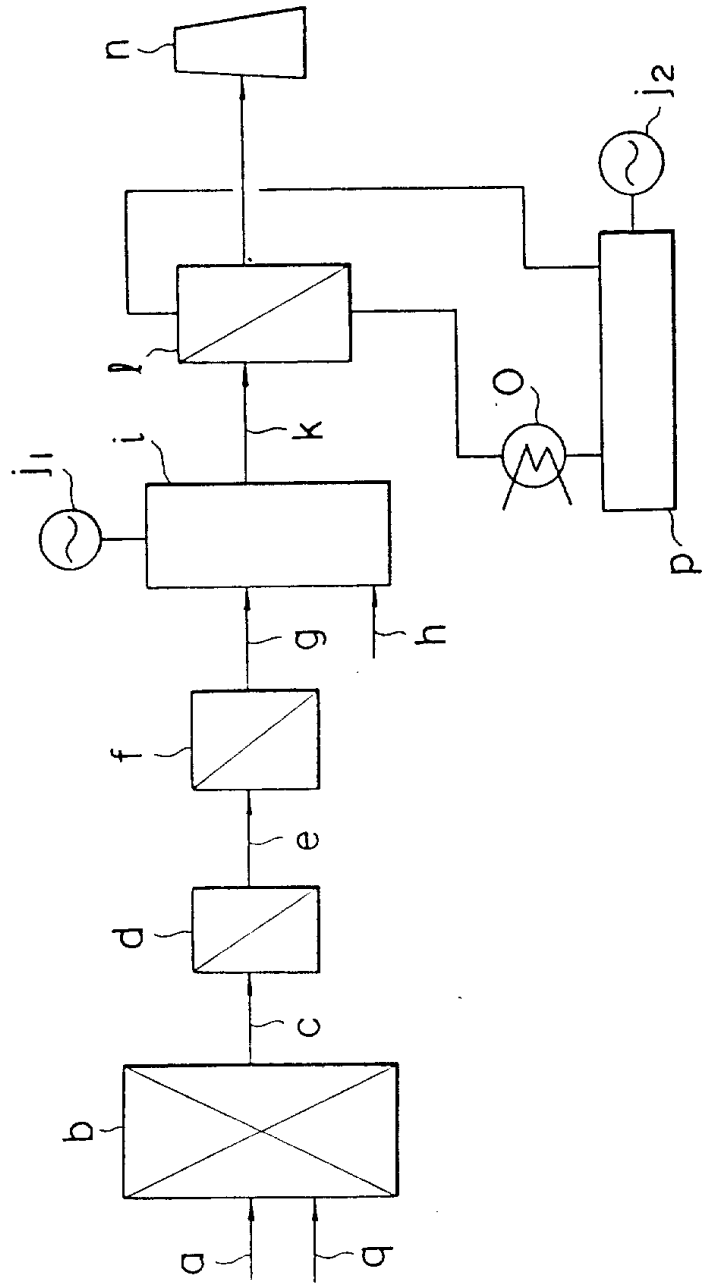


图 4

