

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-190495

⑤ Int. Cl.⁴

C 10 K 1/34
1/32

識別記号

庁内整理番号

6561-4H
6561-4H

④ 公開 昭和60年(1985)9月27日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 一酸化炭素を主成分とする合成用原料ガスの精製方法

② 特 願 昭59-45994

② 出 願 昭59(1984)3月10日

⑦ 発 明 者	西 沢 康 雄	尼崎市大浜町1丁目1番地	関西熱化学株式会社研究所内
⑦ 発 明 者	武 内 正 己	尼崎市大浜町1丁目1番地	関西熱化学株式会社研究所内
① 出 願 人	関西熱化学株式会社	尼崎市大浜町2丁目23番地	
④ 代 理 人	弁理士 足立 勉	外1名	

明 細 書

1 発明の名称

一酸化炭素を主成分とする合成用原料ガスの精製方法

2 特許請求の範囲

1 一酸化炭素を主成分とし、酸素その他のガスを含む合成用原料ガスを、酸素除去触媒と接触させて酸素を二酸化炭素に変化させる第1工程、該第1工程を経た原料ガスを加圧下に、吸着剤を充填した吸着塔に導通して二酸化炭素のほか水分、硫黄化合物、炭化水素などを吸着除去する第2工程よりなることを特徴とする一酸化炭素を主成分とし酸素およびその他のガスを含む合成用原料ガスの精製方法。

2 酸素除去触媒が、部分還元処理した酸化銅と酸化亜鉛とを組合わせた二元組成系触媒よりなる特許請求の範囲第1項記載の一酸化炭素を主成分とし酸素およびその他のガスを含む合成用原料ガスの精製方法。

3 第1工程を常圧下または加圧下のいずれか

で行う特許請求の範囲第1項又は第2項記載の一酸化炭素を主成分とし、酸素およびその他のガスを含む合成用原料ガスの精製方法。

4 吸着剤が14~30Åの最頻度細孔径を有する活性炭、または該活性炭にゼオライトおよび/または活性アルミナを混合した組成物よりなる特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の一酸化炭素を主成分とし、酸素およびその他のガスを含む合成用原料ガスの精製方法。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は一酸化炭素を主成分とし、少量の酸素およびその他のガスを含む合成用原料ガスの精製方法に関するものである。

[従来技術]

一酸化炭素を主成分とするガスの代表的なものとして、製鉄所の転炉から得られる転炉ガス、電気炉から得られる電炉ガス、コークスをガス化して得られる発生炉ガス等がある。これらのガスの中には70%以上の一酸化炭素が含まれているも

のもあり、通常は殆どが燃料として消費されているが、最近、これらのガスに含まれている一酸化炭素に着目し、これを有機合成用の原料として利用することが試みられている。

従来、一酸化炭素を主成分とするガスから一酸化炭素を分離回収する方法としては深冷分離法、銅アンモニア法、コソープ(CO S O R B)法等が知られているが、これらの方法は比較的大容量の一酸化炭素の回収分離には適していても、設備費が高むこと、電力、蒸気等の用役費が割高になるといった理由から中、少容量の一酸化炭素の分離回収には不适当であるとされていた。更に、分離して得られる一酸化炭素には、例えば酸素、二酸化炭素等の有機合成反応上障害となるガス成分が混在して来るため、そのままでは有機合成用には適用できないという欠点がある。

[本発明の目的]

本発明者等は、中容量乃至は少容量の一酸化炭素回収分離における上記のような問題点を解消した一酸化炭素を主成分とし、少量の酸素およびそ

- 3 -

とし、酸素およびその他のガスを含む合成用原料ガスとしては、例えば製鉄所の転炉から発生する転炉ガス、電気炉から得られる電炉ガス、コークスをガス化して得られる発生炉ガス等で主体のCO、窒素(以下N₂で表わす)および少量の酸素(以下O₂で表わす)のほか、二酸化炭素(以下CO₂で表わす)、メタン等の炭化水素(以下CH₄等で表わす)、水蒸気(以下H₂Oで表わす)および硫化水素等の硫黄化合物(以下H₂S等で表わす)等を含む混合ガスが挙げられる。本発明は以上のような合成用原料ガスを酸素除去触媒と接触させ、該ガスに含まれるCO以外のガス成分のうち、O₂をCO₂に変化させる第1工程と第1工程を経た原料ガスを吸着剤を充填した吸着塔に導き、PSA法を適用してCO₂のほかH₂O、H₂S等およびCH₄等を吸着剤に吸着させ、合成用に適した性状に精製する第2工程とよりなることを特徴とする。

本発明方法において、原料ガス中のO₂をCO₂に変化させる第1工程で接触させるO₂除去触

- 5 -

他のガスを含む合成用原料ガスの精製方法につき種々検討を加えた結果、達成されたものであって、本発明は、該原料ガスを酸素除去触媒と接触させたのち、PSA法(プレッシャー・スイングアブソープション法。以下PSA法という)を適用することにより、合成用に適した性状に精製する方法を提供することを目的としている。

[本発明の構成]

以上のような目的を達成するためになされた本発明の要旨は、一酸化炭素を主成分とし、酸素その他のガスを含む混合ガスを、酸素除去触媒と接触させて酸素を二酸化炭素に変化させる第1工程、該第1工程を経た混合ガスを加圧下に、吸着剤を存在させた吸着塔に導通して二酸化炭素のほか水分、硫黄化合物、炭化水素などを吸着させる第2工程よりなることを特徴とする、一酸化炭素を主成分とし、酸素およびその他のガスを含む合成用原料ガスを精製する方法に存する。

本発明を更に詳細に説明するに、本発明の適用される一酸化炭素(以下COで表わす)を主成分

- 4 -

媒としては基質が部分還元した酸化銅(CuO)及び酸化亜鉛(ZnO)よりなる二元組成系触媒であり、その組成割合がCuO:10~30重量%、好ましくは20~40重量%、ZnO:90~70重量%好ましくは80~60重量%の範囲で、これに例えばグラファイトのようなバインダーを4~10重量%を加え、直径及び高さがそれぞれ3m/m程度の円柱状に成型してなるものが使用される。この触媒は、公知の各種方法によって調製される。例えば、銅及び亜鉛の硝酸塩のような無機酸塩の混合溶液に、アルカリを加えてPHを調整し銅及び亜鉛の水酸化物を共沈させ析出した水酸化物を熱分解して酸化物としたのち成型し、N₂ガスのような不活性ガスに少量のH₂ガスまたはCOガスを存在させた還元性ガスで接触処理して、部分還元する方法;銅及び亜鉛の硝酸塩の混合溶液を担体例えば、アルミナのような担体に浸漬して、熱分解し、酸化物としたのち成型し、N₂ガスのような不活性ガスに少量のH₂ガスまたはCOガスを存在させた還元性ガスで接

- 6 -

触処理して、部分還元する方法；銅及び亜鉛の酢酸塩のような有機酸塩の混合物にグラファイトのような無機質バインダーを加えて混練し成型したのち、熱分解して酸化物とし、前記のような不活性ガス中に H_2 ガスや CO ガスを少量存在させた還元性ガスで接触処理する方法などにより調製される。上記触媒の調製に当たっての、部分還元処理は、触媒活性を高めるために必須のものである。尚、本発明方法の第1工程において、この部分還元処理は CuO 及び ZnO の組み合わせよりなる二元組成系触媒を触媒充填塔に充填後、還元性ガスを直接導通することによって行うこともできる。

本発明方法の第1工程は CO を主成分とする原料ガス中に少量存在する O_2 を CO と反応させ CO_2 に変化させるものである。しかして、 O_2 と CO との反応は発熱反応であり、自らの燃焼熱により、一定の温度が保持され、外部からの熱源の供給を必要としないか、あるいは、少なくとも済む。すなわち、触媒充填塔における保持温度は常温から $230^\circ C$ の範囲で充分 O_2 除去反応が完結する。

- 7 -

下のガス成分を吸着除去する。尚、第1工程以前に昇圧工程を行わなかった場合は、第2工程と第1工程の間に昇圧工程を設ける必要がある。次に、吸着された上記 CO_2 以下のガス成分は吸着塔を減圧にして吸着塔からパージさせ、そのあと先に精製された被処理ガスを逆導通して吸着剤を洗滌する。以下、吸着塔間を接続した配管、それに配置される切換弁、および制御装置によりサイクリックに操作するいわゆるPSA方式が適用される。吸着塔に充填される吸着剤としては、活性炭が挙げられるが、なかでも、 $14\sim 30\text{Å}$ の最頻度細孔径を有する活性炭は原料被処理ガス中に含まれる上記 CO_2 以下のガス成分の吸着除去用として最も好適である。また、そのような細孔径を有する活性炭にゼオライトおよび／または活性アルミナを混合した組成物も同様に使用することができる。

第1図は、上記PSA方式のフロー図で吸着塔が2塔式の例を示す。図において、 $F_1\sim 4$ は流量計、 $V_1\sim 10$ は切換弁、1A、1Bは吸着塔、

- 9 -

また、 O_2 と CO との反応は常圧下、昇圧下のいずれでも進行するが、昇圧時に発生する圧縮熱が利用できる利点があること、及び第1工程のあとに引続いて行う後記の第2工程では、昇圧下に原料ガスを吸着塔に圧入する必要があることから、第1工程以前に原料ガスを予め4～9気圧に昇圧する工程を設けるのがよい。尚、被処理ガスの CO を主成分とするガスの触媒充填塔への導通空間速度は $500\sim 60$ 万 hr^{-1} の範囲で行って存在する微量の酸素を完全に除去することができる。

第1工程を経て、その中に少量含まれる O_2 分が CO と反応して生成した CO_2 を含む被処理ガスは、共存している例えば CO_2 、 H_2O 、 CH_4 等および H_2S 等のような有機合成反応上障害となるガス成分を吸着分離する第2工程へ導かれる。第2工程における原料ガスの精製は、上記 CO_2 以下のガス成分を選択的に吸着する吸着剤の充填された複数の吸着塔を交互に用いて行う。即ち原料ガスを、常温下、第1工程で保持された例えば4～9気圧の圧力で圧入し、上記の CO_2 以

- 8 -

2a、2bは吸着剤、3は精製された被処理ガスのタンク、4は第1工程を経た被処理ガスの導入配管、5は精製された被処理ガスの導出配管、6は洗滌用の精製された被処理ガス配管、7は吸着塔1A、1Bで精製された被処理ガスを該ガス用タンク3に通す配管、8はガスパージ配管である。しかして、吸着分離による精製操作の一例を述べると、 V_1 、 V_7 以外の切換弁はすべて閉とした状態で、原料ガス配管4より原料ガスが吸着塔1Aに圧入され、前記 CO_2 以下のガス成分は吸着剤2aに吸着され、精製された原料ガスは V_7 、配管7経由精製ガスタンクに貯蔵される。一方、吸着塔1B内の吸着剤2bに吸着されている前記 CO_2 以下のガス成分は切換弁 V_9 、 V_6 、 V_2 が閉、 V_4 開、塔内減圧状態とし、ガスパージ管8経由系外へ排出され、そのあと、 V_9 、 V_6 、 V_4 開、 V_2 閉とし、精製ガスタンク3内の該ガスを配管6経由吸着塔1Bに逆導通し、吸着剤2bを洗滌し、洗滌ガスはガスパージ管8経由系外へ排出される。洗滌が終われば、 V_4 閉として、

- 10 -

引き続き、精製ガスタンク3内の精製ガスを逆導入して吸着塔1Bを加圧する。加圧が終れば、V₂、V₈開、V₆閉として原料ガス導入配管4より原料ガスを圧入し以下、吸着による原料ガスの精製、吸着されているガス成分の減圧バージ、精製されたガスによる吸着剤の洗滌加圧、そして原料ガスの圧入が反覆される。又、前記の吸着操作により、吸着塔1Aの吸着剤2aに吸着されている前記CO₂以下のガス成分は、V₇、V₅、V₁、V₄閉、V₃開、塔内減圧の状態でガスバージ管8經由系外へ排出される。以下、前記吸着塔1Bの場合と同様、加圧状態で精製ガスタンク3内の精製された原料ガスを吸着塔1Aに逆導通し、吸着剤1aの洗滌加圧、切換弁切換えによる原料ガスの圧入、精製が反覆される。これらの操作、例えば切換弁の開閉切換えは通常の制御装置によって行われる。

[発明の効果]

本発明は、以上述べたように、COを主成分とし、少量のO₂および、その他のガスを含む合成

- 11 -

組成がCO:84.5vol%、N₂:15.0vol%、O₂:0.5vol%からなるCOを主成分とする合成用原料ガスを圧力9kg/cm²G、空間速度5万hr⁻¹の割合で、触媒相の温度を約100℃に保持して通過させた。その結果、組成がCO:83.9vol%、N₂:15.1vol%、CO₂:1.0vol%よりなる被処理ガスが得られ、O₂は完全に除去された。尚、本実施例に用いたCuO-ZnO触媒は、硝酸銅と硝酸亜鉛の混合溶液をアンモニア水でpH調整し、水酸化銅及び水酸化亜鉛として共沈させ、濾過、乾燥後大気中約400℃で熱分解して得た酸化物の粉末を混合成型して得た。

次に、第2工程として、O₂を含まない、CO、N₂およびCO₂よりなる上記被処理ガスを、第1図に示すような2塔式のPSA装置を用い、その吸着塔、(34m/φ×300m/φ)に最頻度細孔径17Åを有する活性炭150CCを充填し、9kg/cm²Gの加圧下、SV500hr⁻¹で導通して、CO₂を吸着させ、被処理ガスを精製

- 13 -

用原料ガスを、酸素除去触媒と接触させO₂をCO₂に変化させる第1工程に導き、引続いて、公知のPSA法を適用して有機合成反応上障害となるCO₂のほかH₂O、H₂S等およびCH₄等のガス成分を吸着除去する第2工程に導き、この両工程を組合わせたことによって、有機合成用として充分使用可能な性状に精製する方法を提供するものであり、その工業的利用価値は大である。

次に本発明を実施例を掲げて説明するが本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されることはない。

[実施例]

実施例1

共沈法により調製した80wt%のZnO-20wt%のCuOよりなる二元組成系触媒(1cc)を充填した反応管(10m/φ×400m/φ)に、N₂:99.0vol%、CO:1.0vol%よりなる還元性ガスを100cc/minの割合で導通し、該触媒を、温度170℃、圧力1kg/cm²Gで部分還元した。次に第1工程として、これに、

- 12 -

した。精製された被処理ガス中のCO₂分は3ppmに過ぎず、第1工程の脱O₂工程で生成したCO₂をほぼ完全に除去することができた。なお、再生は、大気圧まで減圧させ、そのあと精製された被処理ガスで、逆洗滌を行った。

実施例2

第1工程を経て脱O₂された、組成がCO:70.9vol%、N₂:13.1vol%、CO₂:16.0vol%の被処理ガスを、実施例1と同じく第1図に示すような2塔式装置を用い、吸着塔に同じ活性炭を充填して、実施例1と同一条件で、CO₂の吸着除去を行なった。その結果得られた精製ガスの組成はCO:81.7vol%、N₂:18.3vol%で残存CO₂分は6ppmに過ぎず、極めて効果的にCO₂の吸着除去が達成された。

実施例3

第1工程を経て、脱O₂された、組成がCO:75.6vol%、N₂:4.4vol%、CO₂:20.0vol%の被処理ガスを、実施例1と同じく第1図に示すような2塔式装置を用い、吸着塔

- 14 -

に同じ活性炭を充填して、実施例1と同一条件でCO₂の吸着除去を行なった。その結果得られた精製ガスの組成はCO:92.1vol%、N₂:7.9vol%で残存CO₂分は10ppmに過ぎず、極めて効果的にCO₂の吸着除去が達成された。

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の第2工程におけるPSA方式のフロー図の一例である。

- 1A、1B…吸着塔
- 2a、2b…吸着剤
- 3…精製ガスタンク
- 4…原料ガス導入配管
- 5…精製ガス導出配管
- 6…洗滌用精製ガス配管
- 7…配管
- 8…ガスバージ配管
- F₁～F₄…ガス流量計
- V₁～V₁₀…切換弁

代理人 弁理士 足立 勉

ほか1名

- 15 -

第1図

