

⑤ Int. Cl.⁴
C 10 K 3/04識別記号 庁内整理番号
6683-4H

④ 公開 昭和60年(1985)10月7日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑤ 発明の名称 コークス炉ガスから合成天然ガスを製造する方法

① 特 願 昭59-52770

② 出 願 昭59(1984)3月19日

⑦ 発 明 者 西 田 清 二 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 稲 川 秀 司 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 出 願 人 関西熱化学株式会社 尼崎市大浜町2丁目23番地
 ⑦ 代 理 人 弁理士 大石 征郎

明 細 書

1. 発明の名称

コークス炉ガスから合成天然ガスを製造する
方法

2. 特許請求の範囲

(1) コークス炉ガスにCOに富んだ発生炉ガスを添加して原料ガスとなし、該原料ガスを触媒の充填された流動床式又は固定床式反応装置内に導入して上記原料ガスを触媒の存在下で高カロリーの合成天然ガスに変換する方法において、上記反応装置を第1段階反応塔と第2段階反応塔との2段階に区分し、まず上記原料ガスを第1段階反応塔に供給して、触媒の存在下主に該原料ガス中のCOとH₂とを反応させてC₁~C₄の炭化水素を生成せしめて後、上記第1段階反応塔より導出される中間処理ガスを第2段階反応塔に供給し、触媒の存在下該中間処理ガス中に残留したCO₂とH₂とを反応させてCH₄を生成せしめ、更にその後該中間処理ガスを分子篩機能を有する吸着材を装填した吸着装置に導入し、該吸着装置にお

いて上記中間処理ガス中に残留した不燃成分や低カロリー成分を選択除去することを特徴とするコークス炉ガスから合成天然ガスを製造する方法。

(2) コークス炉ガスにCOに富んだ発生炉ガスを添加して原料ガスとなし、該原料ガスを触媒の充填された流動床式又は固定床式反応装置内に導入して上記原料ガスを触媒の存在下で高カロリーの合成天然ガスに変換する方法において、上記原料ガスを上記反応装置に供給して、触媒の存在下主に該原料ガス中のCOとH₂とを反応させてC₁~C₄の炭化水素を生成せしめて後、上記反応装置より導出される中間処理ガスをアルカリ洗浄し、該中間処理ガス中に残留したCO₂を除去すると共に、その後CO₂の除去された中間処理ガスを分子篩機能を有する吸着材を装填した吸着装置に導入し、該吸着装置において上記中間処理ガス中に残留した不燃成分や低カロリー成分を選択除去することを特徴とするコークス炉ガスから合成天然ガスを製造する方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、コークス炉ガスにCOに富んだ発生炉ガスを添加混合して原料ガスとなし、該原料ガスを触媒の存在下で高カロリーガスに変換する所謂合成天然ガス(以下SNGという)製造方法の改良に係わるものである。

コークス炉ガスは、石炭を乾留してコークスを製造する際に、副産物として多量に副生するガスであって、その多くは都市ガス用として供給されており、長期的に安定して供給可能な極めて重要な都市ガス源である。

他方近年、コークス炉ガスより発熱量の高い天然ガスが、その賦存量が膨大であること、ガス供給上発熱量が高い程有利であること及び清浄なガスであること等から、都市ガスとして注目されるに至り、現在すでにこの天然ガスが都市ガスとして供給されている地区は多く、また今後それへの転換が予定されている地区もある。

ところで、都市ガス源のすべてを天然ガスに依存することは、都市ガスとしてのエネルギーの持続的な安定供給の面からは望ましくなく、コーク

ス炉ガスをも都市ガス源として確保しておくことがエネルギー政策上必要不可欠である。

しかしながら、通常コークス炉ガスの発熱量は5000Kcal/Nm³程度であるのに対して、天然ガスのそれはほぼ11000 Kcal/Nm³前後の高発熱量を有するものであることから、同一導管を共用してそれらを供給するには互換性がなく、結果として都市ガスが従来のコークス炉ガスから天然ガスに変換された地域においては、あたら多量に副生するコークス炉ガスの都市ガスとしての供給を停止し、別途新たにその用途を模索しなければならない等の不都合があった。

このような不都合を回避し、天然ガスとの互換性を確保するためには、コークス炉ガスに発熱量の高い増熱剤例えばプロパンやブタン等の炭化水素類を添加混合することやそれら又はナフサを炭素源としてコークス炉ガスを改質し、SNGとすることが考えられるが、これらとて炭素源や増熱剤として高価な炭化水素類を多量に必要とするものであり、あまり得策であるとは言いがたい。そこ

で近年、コークス炉ガス中のH₂、CO、N₂、O₂等の低カロリー成分や不燃成分を、ゼオライト又は活性炭等の吸着材を用いて分離除去し、残留したCH₄、C₂H₄、C₃H₈、CO₂を導出して高カロリーガスを製造する方法も提案されてはいるが、これとて得られるガスのカロリーは高々8500Kcal/Nm³であり、天然ガスの11000 Kcal/Nm³には遠く及ばない。

そのようなことから、前述のような炭素源や増熱剤の多量の追加なくしてコークス炉ガスを高発熱量のガスに変換する技術の確立については長らく当業界の囑望するところであった。

本発明は、従来の上述のような不都合を解消せんがためになされたものであって、通常得られるコークス炉ガスに所定の操作を施すことによって、該コークス炉ガスを天然ガスと同等の高発熱量を有するガス即ちSNGに変換する方法を提供することを目的とし、その要旨はコークス炉ガスにCOに富んだ発生炉ガスを添加して原料ガスとなし、該原料ガスを触媒の充填された流動床式又は固定

床式反応装置内に導入して上記原料ガスを触媒の存在下で高カロリーのSNGに変換する方法において、上記反応装置を第1段階反応塔と第2段階反応塔との2段階に区分し、まず上記原料ガスを第1段階反応塔に供給して、触媒の存在下主に該原料ガス中のCOとH₂とを反応させてC₁~C₄の炭化水素を生成せしめて後、上記第1段階反応塔より導出される中間処理ガスを第2段階反応塔に供給し、触媒の存在下該中間処理ガス中に残留したCO₂とH₂とを反応させてCH₄を生成せしめ、更にその後該中間処理ガスを分子篩機能を有する吸着材を装填した吸着装置に導入し、該吸着装置において上記中間処理ガス中に残留した不燃成分や低カロリー成分を選択除去することを特徴とするコークス炉ガスからSNGを製造する方法(以下第1方法という)、及びコークス炉ガスにCOに富んだ発生炉ガスを添加して原料ガスとなし、該原料ガスを触媒の充填された流動床式又は固定床式反応装置内に導入して上記原料ガスを触媒の存在下で高カロリーのSNGに変換する

方法において、上記原料ガスを上記反応装置に供給して、触媒の存在下主に該原料ガス中のCOとH₂とを反応させてC₁～C₄の炭化水素を生成せしめて後、上記反応装置より導出される中間処理ガスをアルカリ洗浄し、該中間処理ガス中に残留したCO₂を除去すると共に、その後CO₂の除去された中間処理ガスを分子篩機能を有する吸着材を装填した吸着装置に導入し、該吸着装置において上記中間処理ガス中に残留した不燃成分や低カロリー成分を選択除去することを特徴とするコークス炉ガスからSNGを製造する方法（以下第2方法という）に存する。

以下本発明を図面をもとに詳細に説明する。

第1図は本発明方法を示す概略流れ図であり、第2図及び第3図はそのうちのSNG製造設備群内の各工程を示す流れ図であって、第2図は第1方法のものを、第3図は第2方法のものをそれぞれ示す。

1はコークス炉団であって、該コークス炉団1を構成する複数の炉室の各々には原料石炭（白抜

き矢印）20が順次供給され、乾留に供される。該石炭の乾留中に発生するガス（コークス炉ガス）21は各炉室に設けられた図示せざる上昇管を介して集気管に集められ、ガス処理設備群2に送られる。而してガス処理設備群2は通常冷集設備、脱タール設備、脱硫設備、脱アンモニア設備、脱ナフタリン設備、脱ベンゾール設備、乾式脱硫設備等から構成されているので、該ガス処理設備群2に導入されたコークス炉ガス21はそれらの設備によって脱タール、脱硫、脱アンモニア、脱ナフタリン、脱ベンゾール等の処理が施され、清浄な精製済コークス炉ガス24となって次工程に導出される。この場合において、コークス炉ガス21の一部は、ガス処理設備群2の途中から半精製ガス22として抜き出され、石炭乾留用の熱源としてコークス炉団1に供給される。

なお、コークス炉団1の各炉室で乾留されたコークスは、図示せざる押出機によって炉外に排出され、製品コークス（斜線入り矢印）23としてその用途に供されるが、その一部は後述する発生炉

ガス25を製造するための原料とされる。

ところで、前記ガス処理設備群2を出た精製済コークス炉ガス24はその約半量（56%前後）がH₂であり、該H₂と反応せしめて炭化水素となすための炭素源となるCOとCO₂は合計してもほぼ10%前後しか含まれておらず、残りはメタンが約27%、N₂及び不飽和炭化水素が各々数%という組成であることから、上記COとCO₂の全量を炭化水素に変換したとしても、変換後のコークス炉ガスの発熱量は高々7500Kcal/Nm³にしかならず、天然ガスの11000 Kcal/Nm³には及ばない。

そこで、まずコークス炉ガス中に不足している炭素源を補うために、炭素材を原料として炭素酸化物を多量に含むガス（後述するように、炭素材に水蒸気及び酸素を供給し、部分酸化反応及び水性ガス反応を起こさせて得られるガスであって、CO、CO₂及びH₂を主成分とする。以下発生炉ガス25という。）を発生せしめ、該発生炉ガス25を上記コークス炉ガス24に添加混入して原料ガス26となし、該原料ガス26をSNGに変換するの

である。なお、この場合SNGの発熱量を天然ガスと同等の11000 Kcal/Nm³程度にするためには、CH₄の他C₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀が適量生成することが必要であり、化学量論的にH₂とCOのモル比又はH₂とCO、CO₂の合計のモル比を2.7～4.4にしなければならないから、コークス炉ガス24及び発生炉ガス25の組成を勘案しながらそれらの混合比が決められる。

而して、3は上記発生炉ガス25を製造するための公知の発生炉であり、該発生炉3には原料としての炭素材（黒抜き矢印）27が供給されると共に別途水蒸気及びO₂又は空気が供給されるので、高温雰囲気中で主として部分酸化反応及び水性ガス反応が起こり炭素酸化物に富んだ発生炉ガス25が得られる。この場合において、水蒸気の他はO₂のみを発生炉3に供給するようにするためには、空気からO₂を濃縮分離する図示せざる酸素濃縮装置を発生炉3の前に設け、該酸素濃縮装置から得られるO₂を供給するようすればよい。酸素濃縮装置としては分子篩を用いるものや深冷分離

装置等が挙げられる。又、上記の炭素材27としては通常コークス炉団1から得られるコークスが用いられるが、特にそれに限定されるものではなく、例えば石油系のオイルコークスや石炭等その他の炭素材でも良い。経済的には、コークス炉団1から排出された赤熱コークスに散水してそれを冷却する際に該冷却水に同伴したり、コークスの移送中や整粒過程で発生する粉コークスや小塊又は中塊コークスを用いるのが好ましい。

次に、発生炉3から得られた当初の発生炉ガス25の中には粉塵や炭素材27中に含まれた硫黄分による硫黄化合物が若干含まれていることから、これらを除去すべく発生炉ガス25は通常の除塵装置4、脱硫装置5に通される。この場合において脱硫装置5がガスと脱硫液とを向流接触せしめてガス中の硫黄化合物を脱硫液に移行させる所謂湿式脱硫方式であるならば、上記向流接触の際にガス中の粉塵も除去されるので、特に別途除塵装置4を設けなくても良い。

このようにして得られた清浄な発生炉ガス25の

組成は、例えば酸化剤に空気をいらず O_2 の容量割合が約90%程度の O_2 ガスを用いた場合、CO約45%、 CO_2 約15%、 H_2 約37%及び N_2 約3%であり、この豊富なCO及び CO_2 がSNGを製造する際の炭素源とされる。而して、上記発生炉ガス25は、前記ガス処理設備群2から導出された精製済コークス炉ガス24に添加混入され、SNGの原料となってSNG製造設備群6に供給される。

そこで、SNG製造設備群6に関し、まず、第1方法について第2図を基に説明する。

このSNG製造設備群6は、昇圧装置7、主に有機硫黄の除去を目的とした脱硫塔等の最終的なガス清浄化装置8、原料ガス中のCOと H_2 とを反応させて $C_1 \sim C_4$ の炭化水素にする第1段階反応塔9、該第1段階反応塔9で残留した CO_2 と H_2 とを反応させて CH_4 にする第2段階反応塔9'（以下第1段階反応塔9乃至後述する吸着装置11の間で得られるガスのいずれかを一般的に示称するときは中間処理ガスとのみ言い、第1段

階反応塔9、第2段階反応塔9'又は第2方法の説明で後述するアルカリ洗浄塔10のそれぞれから得られる中間処理ガスを別個に示称するときはそれぞれを第1段階中間処理ガス29、第2段階中間処理ガス30と言う。なお吸着装置11から得られるガスはSNG31である。）及び第2段階反応塔9'から導出される第2段階中間処理ガス30中の H_2 、 N_2 等を吸着除去するための分子篩機能を有する吸着材を装填した吸着装置11から構成されているので、このSNG製造設備群6に供給された原料ガス26は昇圧装置7により5気圧以上に昇圧され、その後ガス清浄化装置8で最終的なガスの清浄化が行われて清浄原料ガス28となって後、第1段階反応塔9、第2段階反応塔9'で触媒の存在下該清浄原料ガス28はそれぞれ第1段階中間処理ガス29、第2段階中間処理ガス30に変換されて、最終的に吸着装置11において第2段階中間処理ガス30中に残留した低カロリー成分、不燃成分である H_2 、 N_2 が取り除かれて製品SNGとされる。

次に、上記SNG製造設備群6に関し、第2方法について第3図を基に説明する。

この第2方法は、清浄原料ガス28の反応処理を第1方法のように2段階に区分することはせず、第1段階のみで済ませるものであり、その代りに第1段階反応塔9から得られる第1段階中間処理ガス29中に残留する CO_2 をアルカリ洗浄塔10で吸収除去するものであり、第1段階中間処理ガス29が得られるまでは第1方法と全く同じである。従って、第1段階反応塔9から導出された第1段階中間処理ガス29は、上記アルカリ洗浄塔10に供給され、該ガス29中に残留する不燃成分である CO_2 はアルカリ洗浄されて除去されるので、該洗浄塔10より導出される第2段階中間処理ガス30の発熱量は上昇する。このようにして得られた第2段階中間処理ガス30は吸着装置11に供給され、第1方法と同様に該ガス30中に残留した低カロリー成分、不燃成分である H_2 、 N_2 等が取り除かれて製品SNGとされる。

以下、SNG製造設備群6内の各装置について

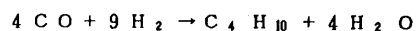
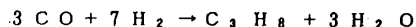
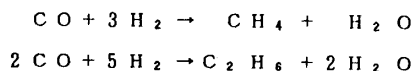
更に詳細に説明する。

まず、ガス清浄化装置8は前述の通り主に有機硫黄の除去を目的として設置されるものであり、該有機硫黄を触媒（ニッケル-モリブデン系等）の存在下で硫化水素に変換するための変換装置及び該変換装置で変換された硫化水素を吸着除去する吸着剤（酸化亜鉛等）の装填された硫化水素除去装置から構成されている。而して、この段階で原料ガス26中の硫黄分を除去するその理由は、微量といえども原料ガス26中に硫黄分が存在していたならば、後工程である第1段階反応塔9及び／又は第2段階反応塔9'に充填された触媒に悪影響を与え、該触媒は充分にその機能を発揮できないからである。又、上記変換装置においては、原料ガス中の C_2H_4 は上記触媒の働きで C_2H_6 となって清浄原料ガス28中残留すると共に不燃成分である O_2 は H_2O となってほぼ完全に除去されるので都合がよい。

次に、第1方法及び第2方法の双方に用いられる第1段階反応塔9及び第1方法のみに用いられ

る第2段階反応塔9'は、内部に触媒が充填された円筒状の反応器であって、原料ガスが該触媒層を通過する際に触媒の作用によって該原料ガス中の CO や CO_2 と H_2 とが反応し、高カロリーの炭化水素が生成する反応器である。而して第1方法において、この反応を第1段階反応塔9及び第2段階反応塔9'の2段階で行わせるようにしたのは以下の理由による。即ち、原料ガス中の炭素源としては CO 及び CO_2 の2種類が存在するが、それらと H_2 を反応させて炭化水素を生成せしめるための反応メカニズム及び使用する触媒が CO の場合と CO_2 の場合で若干異なることから、1段階のみで反応させるよりも2段階の方がより完全に炭化水素に変換できるからである。

まず、第1段階反応塔9においては、触媒の存在下清浄原料ガス28中の主に CO を水素と反応させて $C_1 \sim C_4$ の炭化水素にするのである。この場合の反応は以下の反応式のもとに進行する。



又、このとき用いられる触媒としては、アルミナ又はシリカ担体にコバルトを担持させたものが一例として上げられるが、特にこれに限定されるものではない。この第1段階反応塔9においても CO_2 の一部は炭化水素に変換されるが、逆に原料ガス中の CO と H_2O とが反応して CO_2 が新たに生成する場合もあり、これら不燃成分が未だ残留していることから終局第1段階反応塔9から導出される第1段階中間処理ガス29の発熱量は約6900Kcal/N m^3 程度にしか到達しない。

そこで、第2段階反応塔9'が採用される。即ち、該反応塔9'においては第1段階中間処理ガス29中に残留している CO_2 と H_2 とを上記第1段階とは別の触媒の存在下に反応させ、それらを CH_4 に変換するのである。このときの反応式は

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

である。

又、この場合に用いられる触媒としては、アル

ミナ又はシリカ担体にニッケルを担持したものが一例としてあげられるが、特にこれに限定されるものではない。

上記第1段階反応塔9及び第2段階反応塔9'における触媒の充填方法については、固定床式或いは流動床式のいずれかが採用される。この選択については、運転操作を容易ならしめることに主眼を置けば固定床式を、これら反応塔9、9'内での発熱反応から発する熱の制御を容易ならしめることに主眼を置けば流動床式を採用するのが一般的に良策であるとされるが、特に限定はしない。ただ固定床式の場合は触媒は粒状でよいが、流動床式を採用する場合はそれを流動させるために粉状としなければならない。

このようにして第2段階反応塔9'から導出された第2段階中間処理ガス30の発熱量にしても約9900Kcal/N m^3 程度であって、これでも天然ガスの11000Kcal/N m^3 には及ばない。その理由は、第2段階中間処理ガス30中に未だ反応していない不燃成分や低カロリー成分である CO_2 や H_2 、更に

は原料ガス26中に初めから存在した N_2 等が含まれているからである。そこで、これらを取り除き中間処理ガスの発熱量を上昇させるために後で詳述する吸着装置11が設けられる。

次に、第2方法で用いられるアルカリ洗浄塔10について説明する。該アルカリ洗浄塔10は前述した通り、第1段階中間処理ガス29を第2段階反応塔9'で処理する代わりに該ガス29に含まれる主な不燃成分である CO_2 をアルカリ吸収液で吸収除去し、結果として上記第1段階中間処理ガス29のカロリーを上昇せしめるために使用されるものである。この場合、洗浄液としては通常 Na_2CO_3 又は K_2CO_3 の水溶液が用いられ、塔頂から噴霧供給される上記洗浄液と塔底から供給される第1段階中間処理ガス29とが向流接触するようになされているので、第1段階中間処理ガス29に含まれた CO_2 は吸収液に含まれた Na_2CO_3 又は K_2CO_3 と反応して $NaHCO_3$ 又は $KHCO_3$ となって除去される。なお、吸収液の再生は該液を加熱することによる確立された公

知の方法で比較的簡便に行なえる。このようにして得られた第2段階中間処理ガス30の発熱量は、約9300Kcal/Nm³である。次にこの第2段階中間処理ガス30を最終的に吸着装置11に供給して処理するが、これについては第1方法の場合と同様である。なお、このアルカリ洗浄塔10で除去された CO_2 を発生炉3にフィードバックすれば、この余剰の CO_2 を有効に循環使用することができるので具合がよい。

SNG製造設備群6内の最終設備である吸着装置11は前述の通り、分子篩機能を有する吸着材、例えば、合成ゼオライト、天然ゼオライト若しくは活性炭又はそれらを組み合わせたものが装填された吸着装置であって、該吸着装置11は、それに供給された気体の分子の大きさによって選択的に特定の分子のみを吸着する機能を有している。本発明においては、 N_2 、 CO 、 H_2 、等の不燃成分や低カロリー成分と CH_4 及び $C_2 \sim C_4$ の炭化水素とが分子の大きさにおいて二つのグループに分類されることに着目し、 CH_4 や $C_2 \sim C_4$

の炭化水素は吸着するが、 N_2 、 CO 、 H_2 、等の不燃成分や低カロリー成分は通過するような篩目の分子篩を選択することで目的を達成する。即ち、上記のような分子篩を装着した吸着装置11に供給されたアルカリ洗浄塔10出の第2段階中間処理ガス30は、該吸着装置11の分子篩で篩分けられ、 N_2 、 CO 、 H_2 等の不燃成分や低カロリー成分が該分子篩を通過して除去され(第2図及び第3図の点線矢印で表示)、分子篩に吸着された $C_1 \sim C_4$ の炭化水素は吸着装置を運転する場合に一般的に採用される公知のスウィング操作によって取り出されて最終的な製品であるSNGとして導出される。このSNGの発熱量は約10800~11000Kcal/Nm³でありほとんど天然ガスと同等の品質を呈する。

本発明は以上のようになされているので、従来のように高価なプロパンやブタン更にはナフサ等を多量に炭素源及び増熱剤として用いることなくコークス炉ガスをSNGに変換することができるので工業上極めて有用な発明である。

実施例-1

石炭を乾留して得たコークス炉ガス83.0容量%に発生炉より得た発生炉ガス17.0容量%を混入して原料ガスとした。この場合におけるコークス炉ガスは通常のコークス炉操業により得られる精製されたコークス炉ガスであり、又、発生炉ガスは炉内温度1100~1300℃に制御された発生炉に、炭素材としてのコークスと水蒸気及び空気から分離して得られた酸素を供給することにより発生したものを精製した発生炉ガスであって、それぞれの組成は第1表のとおりであった。なお、発生炉に供給される水蒸気と酸素の量は、コークス単位kg当り及びkgmol当りそれぞれ1.3kg及び0.3kgmolであった。

第1表

	H_2	O_2	N_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6
イ	56.9	0.3	2.5	6.8	2.1	28.1	2.3	1.0
ロ	36.9		3.2	45.0	14.9			
ハ	53.5	0.2	2.7	13.3	4.3	23.3	1.9	0.8

注：1. 表中数値は容量%を示す

2. イ はコークス炉ガス

ロ は発生炉ガス

ハ は原料ガス

をそれぞれ示す

3. それぞれのガスの発熱量は

イ 5,134 Kcal / Nm³

ロ 2,483 "

ハ 4,684 "

このようにして得られた原料ガスに対し、まず有機硫黄除去処理を行って後、第1段階の反応を行わせるため第1段階反応塔に導入し、触媒の存在下において反応せしめ、第1段階中間処理ガスを得た。この時に用いた触媒は、アルミナ担体にコバルトを担持させたものであった。

上記第1段階中間処理ガスの組成及び発熱量は第2表のとおりであった。

第2表

H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	発熱量
36.0	4.1	8.5	42.7	5.9	1.7	1.1	6930

注：1. 組成は容量%を示す

第4表

H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	発熱量
0.0	0.0	0.7	84.8	9.8	2.8	1.8	10990

注：1. 組成は容量%を示す

2. 発熱量はKcal / Nm³

このことは、発熱量が5,134 Kcal / Nm³であったコークス炉ガスが炭素酸化物の豊富な発生炉ガスの混入及びその後の反応塔での反応及び吸着処理によって発熱量の大きい(10990 Kcal / Nm³) SNGに変換されたことを示している。

このようにして得られたSNGの発熱量は、上表のとおりほぼ11000 Kcal / Nm³であって天然ガスと同等であるうえ、その燃焼速度及びウォッペ・インデックスもそれぞれ都市ガスとしての13Aガス規格に適合している。

実施例-2

発生炉ガスとコークス炉ガスを混合して原料ガスとし、該原料ガス中に微量存在する有機硫黄分を除去して清浄原料ガスを得て後、第1段階反応塔で該清浄原料ガスを反応処理し、得られた第1

2. 発熱量はKcal / Nm³

次に、この第1段階中間処理ガスを第2段階反応塔に導入し、触媒の存在下において反応せしめ、残余のCO₂をCH₄に変換して第2段階中間処理ガスを得た。この時に用いた触媒は、シリカ担体にニッケルを担持させたものであった。又、上記第2段階中間処理ガスの組成及び発熱量は第3表のとおりであった。

第3表

H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	発熱量
5.5	6.1	0.6	75.0	8.7	2.5	1.6	9900

注：1. 組成は容量%を示す

2. 発熱量はKcal / Nm³

最後に、上記第2段階中間処理ガスを合成ゼオライトを吸着材とする吸着装置に導き、N₂、H₂等の不燃成分や低カロリー成分を分離除去して製品であるSNGを得た。

このSNGの組成及び発熱量は第4表のとおりであった。

段階中間処理ガスをK₂CO₃水溶液を洗浄液とするアルカリ洗浄塔で処理すると共に、最終的に合成ゼオライトを吸着材とする吸着装置で不要成分を吸着除去する一連の操作を行った。

各段階でのガスの性状は第5表のとおりであった。

第5表

	清浄原料ガス	第1段階中間処理ガス	第2段階中間処理ガス	SNG
H ₂	49.7	10.5	12.3	0.0
CO	18.8	0.0	0.0	0.0
CO ₂	6.1	15.6	0.0	0.0
CH ₄	20.2	57.7	68.4	84.2
C ₂ H ₆	2.3	9.0	10.7	13.1
C ₃ H ₈	0.1	1.5	1.8	2.1
C ₄ H ₁₀	0.0	0.3	0.4	0.6
N ₂	2.8	5.4	6.4	0.0
発熱量	4380	7810	9250	10940

注：1. 組成は容量%を示す

2. 発熱量はKcal/Nm³

この表から判る通り、最終的な製品であるSNGの発熱量は10940Kcal/Nm³であり、第1段階中間処理ガスを第2段階反応塔に通すことなくアルカリ吸収塔で処理してガス中に残留するCO₂を除去しても、天然ガスに遜色ないSNGが生産されることを示している。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の各工程を示す流れ図であり、第2図及び第3図は合成天然ガス製造設備群内の各工程を示す流れ図である。

- 1コークス炉団、2ガス処理設備群、
- 3発生炉、4除塵装置、5脱硫装置
- 6合成天然ガス製造設備群、7昇圧装置、
- 8ガス清浄化装置、9第1段階反応塔、
- 9'第2段階反応塔、10アルカリ洗浄塔、
- 11吸着装置、20原料石炭、21コークス炉ガス、22半精製ガス、23製品コークス、24精製済コークス炉ガス、25発生炉ガス、26原料ガス、27炭素材、28清

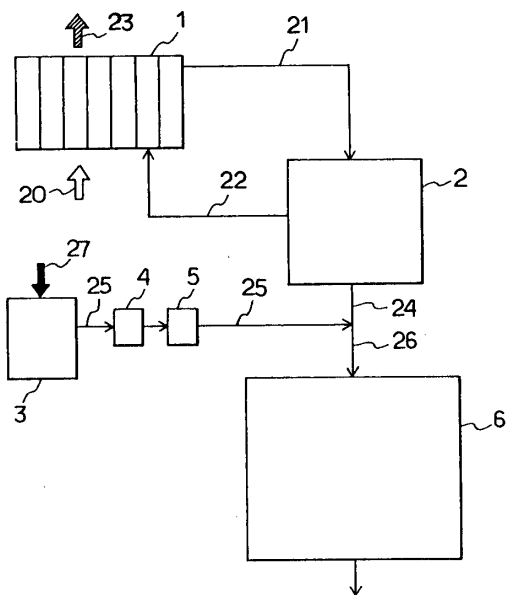
浄原料ガス、29第1段階中間処理ガス、30第2段階中間処理ガス、31合成天然ガス

特許出願人 関西熱化学株式会社

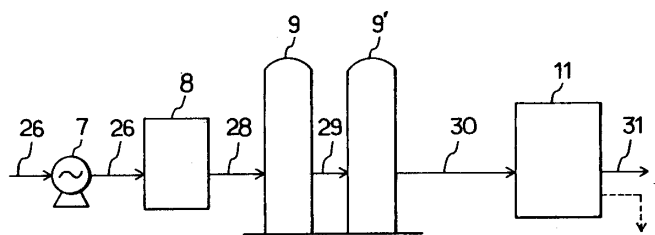
代理人 弁理士 大石 征 郎



第 1 図



第 2 図



第 3 図

