

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-136423

⑤ Int. Cl.⁴B 01 D 53/22
C 10 K 3/02

識別記号

庁内整理番号

A-8314-4D
6683-4H

④ 公開 昭和61年(1986)6月24日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 石炭ガス化による生成ガスの精製分離法

⑰ 特 願 昭59-257094

⑱ 出 願 昭59(1984)12月5日

⑲ 発 明 者 竹 友 栄 治 北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社第三技術研究所内

⑲ 発 明 者 佐 藤 健 朗 北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社第三技術研究所内

⑲ 発 明 者 北 口 久 継 北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社第三技術研究所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 代 理 人 弁理士 秋 沢 政 光 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

石炭ガス化による生成ガスの精製分離法

2. 特許請求の範囲

(1) 石炭ガス化によつて生成したガスを水蒸気と反応させて含有するCOの一部をH₂とCO₂に転化し、ついで混合ガス中の酸性ガスを除去したのち、前段のガス分離膜によつてH₂を主成分とする透過ガスと残りの非透過ガスに分離し、前記透過ガスはそのまままたは含有するCOを水蒸気と反応させてH₂とCO₂に転化したのち燃料電池用燃料または水素原料ガスとして供給し；前記の前段のガス分離膜を非透過のガスは後段のガス分離膜によつてH₂を主成分とする透過ガスと残りの非透過ガスに分離し、透過ガスは含有するCOをメタンに転化したのち民生用ガス燃料として供給し；前記の後段のガス分離膜で分離した非透過ガスは化学原料として供給することを特徴とする石炭ガス化による生成ガスの精製分離法。

(2) 供給する燃料電池用燃料もしくは水素原料

ガス、民生用ガス燃料、または化学原料の必要量比に応じて石炭ガス化によつて生成したガス中のCOのH₂とCO₂とへの転化率を調整する特許請求の範囲第1項記載の方法

(3) 除去された酸性ガスの一部を石炭ガス化炉に石炭粉を装入するためのキャリアーガスとして利用する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(4) 石炭ガス化によつて生成したガスを水蒸気と反応させて含有するCOの一部をH₂とCO₂に転化し、ついで混合ガス中の酸性ガスを除去したのち、ガス分離膜によつてH₂を主成分とする透過ガスと残りの非透過ガスに分離し、前記透過ガスの一部はそのまままたは含有するCOを水蒸気と反応させてH₂とCO₂に転化したのち燃料電池用燃料または水素原料ガスとして供給し；前記の透過ガスの残部は含有するCOをメタンに転化したのち民生用ガス燃料として供給し；前記の非透過ガスは化学原料として供給することを特徴とする石炭ガス化による生成ガスの精製分離法。

(5) 供給する燃料電池用燃料もしくは水素原料

ガス、民生用ガス燃料、または化学原料の必要量比に応じて石炭ガス化によつて生成したガス中のCOの H_2 と CO_2 とへの転化率を調整する特許請求の範囲第4項記載の方法。

(6) 除去された酸性ガスの一部を石炭ガス化炉に石炭粉を装入するためのキャリアーガスとして利用する特許請求の範囲第4項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

近年、石油代替燃料としての石炭の利用研究がさかに行われており、なかんづく石炭ガス化方法については多くの技術が提案され、実用化をめざして開発中である。本発明は、石炭ガス化によつて生成したガスの精製分離法に関するもので、石炭ガス化技術と生成したガスの精製分離法が合理的に結合されてはじめて石炭ガス化技術が完成されるわけである。

(従来技術)

石炭ガス化によつて生成したガスを精製分離する従来技術として次のようなものがある。

分離プロセスフローはカーボン除去工程、酸性ガス除去工程およびCO/ H_2 比調整のための膜分離工程よりなっている。

(発明が解決しようとする問題点)

前記文献に記載されている石炭ガス化による生成ガスの精製分離法はいずれも単一目的、すなわちアンモニア合成用原料、あるいはメタノール合成用原料、あるいは C_1 化学原料のみを目的とする精製分離法である。現状では、石炭をガス化して精製分離し事業化しようとした場合、特別な事情がないかぎり、前記文献に記載されている単一目的のために精製分離する方法では経済的になりたない。

本発明の目的は、石炭ガス化による生成ガスの多目的利用をねらつた精製分離法を提供することであり、さらに石炭ガス化事業の可能性の拡大を目的とするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明はCO転化工程、酸性ガス除去工程、膜分離工程、メタン化工程を有機的に組合せた、石

。 「化学経済」28、9月号、54～66 (1981)

テキサコ法石炭ガス化技術とその生成ガスの利用についての記載の中に、アンモニアを製造するための生成ガスの精製分離プロセスフロー、およびメタノールを製造するための生成ガスの精製分離プロセスフローが示されている。前者の精製分離プロセスフローはガス洗浄工程、CO転化工程、酸性ガス除去工程および窒素洗浄工程よりなり、後者のそれは除じん工程、CO転化工程および酸性ガス除去工程よりなっている。前者のCO転化工程はCOのほとんど全量を H_2 に転化するのに対し、後者のCO転化工程はCOの一部を H_2 転化することが示されている。なお、石炭ガス化炉への石炭の供給は石炭を水スラリーにすることによつて行われている。

。「シーワン化学成果発表会予稿集」昭和59年7月4日～5日、138頁

この文献中に C_1 化学におけるガス分離精製システム概念図が記載されている。生成ガスの精製

炭ガス化による生成ガスの精製分離法で、生成ガスは大別して三種類のガスに精製分離され、三つの用途に供給される。

すなわち、本発明の要旨は、石炭ガス化によつて生成したガスを水蒸気と反応させて含有するCOの一部を H_2 と CO_2 に転化し、ついで混合ガス中の酸性ガスを除去したのち、前段のガス分離膜によつて H_2 を主成分とする透過ガスと残りの非透過ガスに分離し、前記透過ガスはそのまままたは含有するCOを水蒸気と反応させて H_2 と CO_2 に転化したのち燃料電池用燃料または水素原料ガスとして供給し；前記の前段のガス分離膜を非透過のガスは後段のガス分離膜によつて H_2 を主成分とする透過ガスと残りの非透過ガスに分離し、透過ガスは含有するCOをメタンに転化したのち民生用ガス燃料として供給し；前記の後段のガス分離膜で分離した非透過ガスは化学原料として供給することを特徴とする石炭ガス化による生成ガスの精製分離法、および、石炭ガス化によつて生成したガスを水蒸気と反応させて含有するCOの一部

を H_2 と CO_2 に転化し、ついで混合ガス中の酸性ガスを除去したのち、ガス分離膜によつて H_2 を主成分とする透過ガスと残りの非透過ガスに分離し、前記透過ガスの一部はそのまままたは含有する CO を水蒸気と反応させて H_2 と CO_2 に転化したのち燃料電池用燃料または水素原料ガスとして供給し；前記の透過ガスの残部は含有する CO をメタンに転化したのち民生用ガス燃料として供給し；前記の非透過ガスは化学原料として供給することを特徴とする石炭ガス化による生成ガスの精製分離法である。

前記各方法において、供給する燃料電池用燃料もしくは水素原料ガス、民生用ガス燃料、または化学原料の必要量比に応じて石炭ガス化によつて生成したガス中の CO の H_2 と CO_2 とへの転化率を調整すること、および除去された酸性ガスの一部を石炭ガス化炉に石炭粉を装入するためのキャリアーガスとして利用することが好ましい。

本願の第1の発明では、ガス化炉をでた生成ガスは熱回収工程で $300 \sim 400^\circ C$ に冷却され、

分離法では、第一の用途、第二の用途、第三の用途の必要量、および第三の用途で要求される CO/H_2 の濃度比に応じて前記高温 CO 転化工程の CO 転化率を調整することによつて効率の良い操作を行うことができる。

また、前記酸性ガス除去工程で分離された酸性ガスの一部は石炭ガス化炉に石炭粉を装入するためのキャリアーガスとして利用され、石炭ガス化炉にリターンされる。

次に、本願の第2の発明では、生成ガスの除じん、高温 CO 転化、酸性ガス除去の工程までは第1の発明と同様に処理したのち、1段だけのガス分離膜でガス分離を行い、ガス分離膜を透過した水素リッチガスの一部はそのまま、または低温 CO 転化工程で含有する CO の大部分を H_2 と CO_2 に転化したのち、第一の用途即ち燃料電池用燃料または水素原料ガスとして供給される。前記の透過ガスの残部はメタン化工程で含有する CO を OH_4 に転化して H_2 と CH_4 の混合ガスとなり、第二の用途即ち民生用ガス燃料（中カロリーガス）として供

除じん工程を経たのち、高温 CO 転化工程に入る。ここで生成ガスは含有する CO の一部を H_2 と CO_2 に転化したのち、酸性ガス除去工程で CO_2 や H_2S などの酸性ガスを除去し、前段のガス分離膜工程に入る。ガス分離膜を透過した水素リッチガスは、含有する CO 濃度の低い場合はそのまま、 CO 濃度の高い場合、例えば CO 含有率が1%以上の場合は低温 CO 転化工程で含有する CO の大部分を H_2 と CO_2 に転化したのち、第一の用途即ち燃料電池用燃料または水素原料ガスとして供給される。前段のガス分離膜を透過しない残りのガスは後段のガス分離膜に入る。ここでガス分離膜を透過した水素リッチガスはメタン化工程で含有する CO を CH_4 に転化して H_2 と OH_4 の混合ガスとなり、第二の用途即ち民生用ガス燃料（中カロリーガス）として供給される。後段のガス分離膜を透過しない残りのガスは H_2 と CO を主成分とする混合ガスとなり、第三の用途即ち化学原料として供給される。

以上の石炭ガス化によつて生成したガスの精製

給される。ガラス膜を透過しない残りのガスは H_2 と CO を主成分とする混合ガスとなり、第三の用途即ち化学原料として供給される。

この第2の発明においても第一の用途、第二の用途、第三の用途の必要量、および第三の用途で要求される CO/H_2 の濃度比に応じて前記した高温 CO 転化工程の CO 転化率を調整することによつて効率の良い操作を行うことができる。

(作用)

以下に本発明の作用を図面に基いて説明する。第1図は本願の第1の発明に相当する精製分離法の一例を示すプロセスフロー図で、第一の用途として燃料電池用燃料、第二の用途として民生用ガス燃料、第三の用途として酢酸原料およびエチレングリコール原料などの化学原料を供給する場合である。この例ではガス分離膜として多孔質ガラス膜を利用している。

ガス化炉で生成した 25 atm 、 $1200^\circ C$ の高温高圧の石炭ガス1 (H_2 31.4%、 CO 65.7%、 CO_2 1.9%、 N_2 0.8%等) は熱交換器による熱

回収2を経て350℃に冷却され、移動床集じん機を用いて乾式除じん3されたのちスチーム4を混合され、高温COコンバーターによる高温CO転化5工程に導入される。高温COコンバーターにはCo-Mo触媒が充填されており、第一、第二および第三の用途の必要量に応じてガス中のCOの所定量をH₂Oと反応させ、H₂とCO₂に転化する。例えばCOの54.9%を転化した場合、ガスの主成分はH₂49.6%、CO21.8%、CO₂27.9%、N₂0.6%となる。反応は発熱反応なので、反応器の冷却もかねて熱回収6が行われる。

冷却されたガスは酸性ガス吸収塔で酸性ガス除去7され、ガスは熱炭酸カリ溶液で洗浄され、ガス中のCO₂やH₂Sなどの酸性ガスは除去される。130℃で酸性ガス吸収塔を出たガスは前段のガラス膜分離装置に導入されてガラス膜分離8される。

一方、酸性ガス吸収塔の吸収液再生塔より排出された酸性ガスの一部21は圧縮され、ガス化炉へ粉炭を装入するためのキャリアーガスとして使

一方、ガラス膜非透過ガスはついで後段のガラス膜分離装置に導入されてガラス膜分離12され、同様に透過ガスと非透過ガスに分離される。前記ガス組成の例ではガラス膜透過ガスの組成はH₂82.5%、CO17.0%、N₂0.5%となり、非透過ガスの組成はH₂54.3%、CO44.4%、N₂1.2%となる。

後段のガラス膜透過ガスは10atmに昇圧されたのちメタン化反応器によりガス中のCOがメタン化13される。ここにはNi系触媒が充填されており、反応温度は約400℃に保持されて、COの大部分はH₂と反応してCH₄に転化される。この場合、H₂/CO比がかなり大きいので、カーボンデポジションの問題をさけることができる。また、反応熱はかなり大きいので、反応器の冷却もかねて熱回収14が行われる。このガスはさらにガス冷却15を経て民生用ガス燃料16として第二の用途に供給される。

一方、後段のガラス膜非透過ガスは、ガス冷却17を経たのち、その一部もしくは全量がCO回

用される。

ガラス膜分離装置は高圧側25atm、低圧側2.5atmで操作されており、ガラス膜分離装置に導入されたガスはガラス膜透過ガスと非透過ガスに分離される。前記ガス組成の例では、ガラス膜透過ガスの組成はH₂86.6%、CO13.1%、N₂0.3%となり、非透過ガス組成はH₂62.4%、CO36.6%、N₂1.0%となる。

ガラス膜透過ガスは10atmに昇圧されたのちスチームが混合され、低温シフトコンバーターに導入され、低温CO転化9を行う。ここにはCuO-ZnO系の触媒が充填されており、反応温度は200~240℃に保持されて、CO成分の大部分はH₂Oと反応してH₂とCO₂に転化され、冷却工程でガス冷却10されたのち、燃料電池用燃料11として第一の用途に供給される。又、場合によつては他の水素原料としても供給される。なお、ガラス膜分離した透過ガス中のCO含有率が低い場合は、第1図の破線22で示すようにそのまま第一の用途11に供される。

回収装置によつてCO回収18され、COの一部が高濃度COガスとして回収される。回収したCOは酢酸原料20として第三の用途(化学用原料)に供給され、メタノールと反応させて酢酸が合成される。CO回収法としては吸着法もしくは吸収法が利用できる。

COの一部を回収した残りのガスの主成分はH₂とCOであり、前記ガス組成の例ではH₂59.3%、CO39.4%となり、エチレングリコール原料19として同様に第三の用途(化学用原料)に供給される。

なお、以上の精製分離法中で回収される熱は、すべて精製分離法において必要なスチームの製造に利用される。

第2図は本願の第2の発明に相当する精製分離法の一例を示すプロセスフロー図で、第1図と異なる点は、ガス分離膜を二段に分けずに一段のガラス膜分離8の透過ガスから燃料電池用燃料11と民生ガス用燃料16を製造する点にある。第2図のようなプロセスの場合は、第1図の場合より

も燃料電池用燃料の H₂ 濃度が低下するか、もしくは民生用ガス燃料のメタン含有率が低下して発熱量が低下するので、それぞれの用途に要求される濃度水準により、それに適応するプロセスを選択する必要がある。

(発明の効果)

本発明の精製分離法によつて、第一の用途としての燃料電池用燃料もしくは水素原料ガス、第二の用途としての民生用ガス燃料、および第三の用途としての化学原料に石炭ガス化による生成ガスを精製分離でき、かつ高温 CO 転化の転化率およびガス分離膜の操作条件(例えば低圧側圧力)を調整することによつて三つの用途の精製分離ガスの生産量比をきわめて容易に調節できる。かくして一つの共通の精製分離プロセスで石炭ガス化による生成ガスの多目的利用が可能となり、石炭ガス化事業の可能性の拡大に寄与できる。

また、本発明の精製分離法において副生する酸性ガスの一部は石炭ガス化炉へ粉炭を供給するためのキャリアーガスとして利用できるので、キャ

リアーガスとして空気を使用する場合に比べ安全性が高まりかつ生成ガス中の N₂ 濃度を低減できるなど、副生ガスが有効に活用される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の精製分離法の一例を示すプロセスフロー図である。

第2図は本発明の精製分離法の他の例を示すプロセスフロー図である。

- 1…石炭ガス、2…熱回収、3…乾式除じん、
- 4…スチーム、5…高温CO転化、6…熱回収、
- 7…酸性ガス除去、8…ガラス膜分離、9…低温CO転化、
- 10…ガス冷却、11…F.C.用燃料(燃料電池用燃料)、
- 12…ガラス膜分離、13…メタン化、14…熱回収、
- 15…ガス冷却、16…民生用ガス燃料、17…ガス冷却、
- 18…CO回収、19…エチレングリコール原料、
- 20…酢酸原料、21…酸性ガス、22…破線。

代理人 弁理士 秋 沢 政 光

他 2 名

第一図

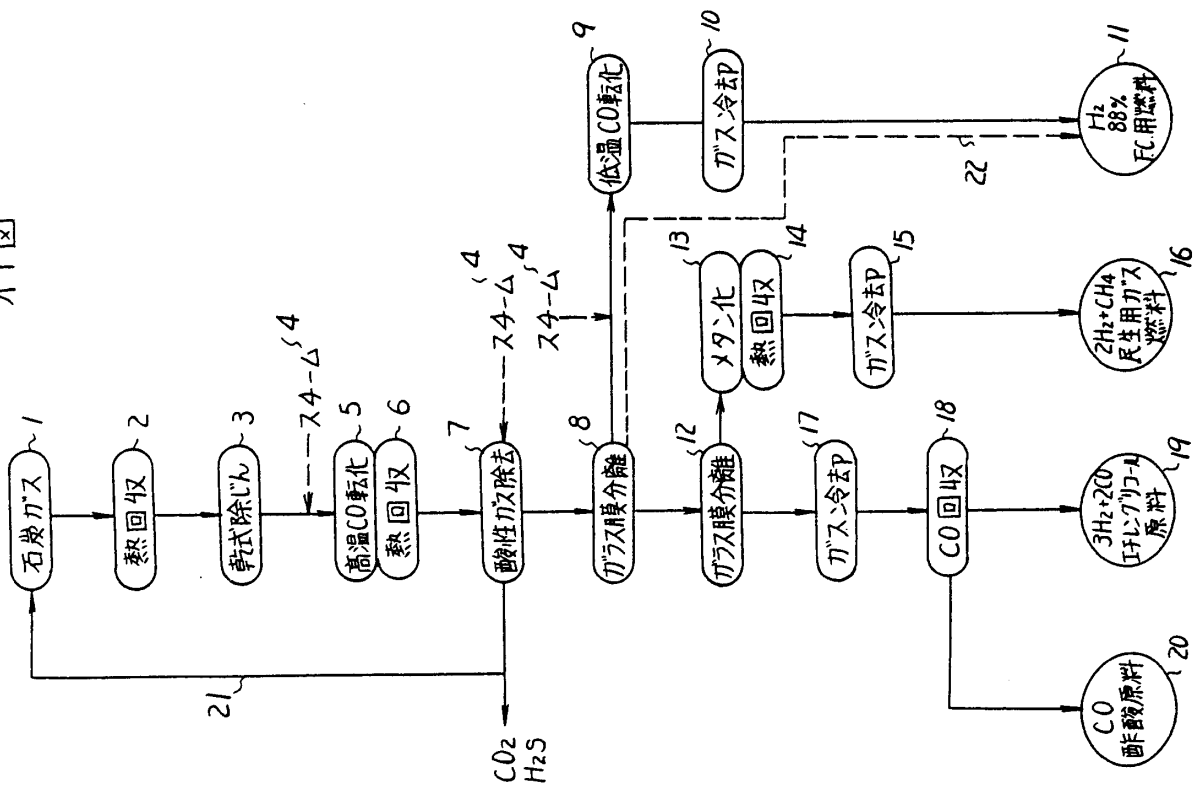


図2

