

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 K 1/02		7106-4H		
C 0 1 B 3/36				
C 1 0 K 1/08		7106-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-49166

(22)出願日 平成6年(1994)3月18日

(31)優先権主張番号 P 4 3 0 9 8 2 5 : 8

(32)優先日 1993年3月26日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル
ト・アム・メイン (番地なし)

(72)発明者 ヨーゼフ・ヒベル

ドイツ連邦共和国、46147 オーバーハウ
ゼン、ブルッフステーク、13

(72)発明者 ホルスト・ハンケ

ドイツ連邦共和国、46485 ヴェーゼル、
フーバートウスシユトラーセ、12

(72)発明者 ホルスト・ブルクハルト・ホリッヒ

ドイツ連邦共和国、46147 オーバーハウ
ゼン、ランゲンベルクシユトラーセ、1

(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外2名)

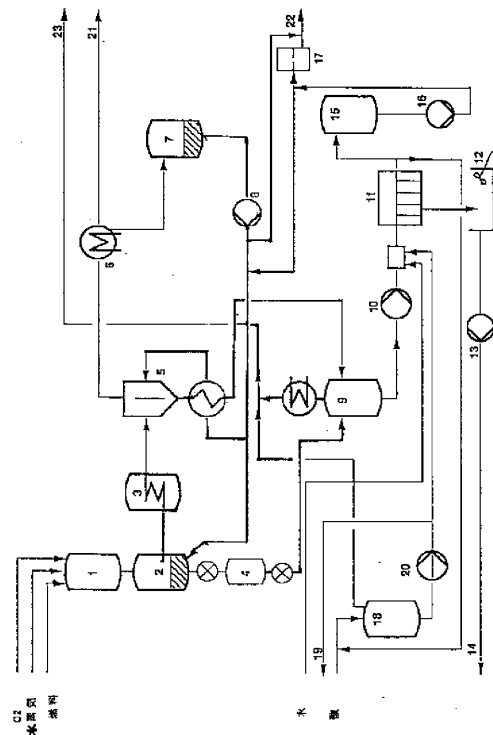
(54)【発明の名称】 合成ガスの製造方法

(57)【要約】

【目的】 液状、半固体状又は固体状の炭化水素物質から部分酸化によって合成ガスを製造するに当り、合成ガスの精製に際して生ずるカーボン粒子、各種金属類及び／又は金属化合物類の、環境を害しない処理を可能とする方法を提供する。

【構成】 粗製ガスから分離した固型物を濾過し、そしてその分離装置の中で酸で処理して金属化合物部分を溶解し、抽出するとともに、そのカーボン粒子を主とする残留物を濾過分離して反応器へ送り戻す。

【効果】 この方法からの廃水が環境的に受容され、直接放流できるものになる。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素として用いた炭素について0.1ないし0.3重量%のカーボン粒子を含む粗製の合成ガスの形成のもとに、液状、半固体状又は固体状の炭化水素、中でも灰分の多い炭化水素を部分酸化し、この粗製ガスを輻射冷却器の中で、そして次に対流冷却器の中で冷却し、この粗製ガスを湿式分離器の中で水で洗浄し、場合により輻射冷却器の水性相と合一させたその洗浄水を或る分離装置の中で、本質的にカーボン、金属及び/又は金属化合物及び水を含む残渣と、及び濾液として精製された水とに分離し、そして水蒸気で飽和されたその粗製ガスを冷却して水を分離し、そして固型分の含まれない合成ガスを形成させることによる合成ガスの製造方法において、その濾過残渣を、場合により上記分離装置の中で部分的に脱水した後で酸で処理し、その生じた金属塩溶液を抜き出し、そして残留したカーボンを上記部分的酸化のために送り戻すことを特徴とする方法。

【請求項2】 濾過残渣を酢酸で処理する、請求項1に従う方法。

【請求項3】 酸による処理を20℃から80℃まで、好ましくは40℃から60℃までの温度で行なう、請求項1又は2に従う方法。

【請求項4】 分離装置がフィルタプレスである、請求項1ないし3のいずれかに従う方法。

【請求項5】 濾過残渣の部分的脱水を圧縮空気により行なう、請求項1ないし4のいずれかに従う方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、なかでも重油や瀝青のような灰分の多い原料を、瀝青から作ったエマルジョンを含めて種々の形態で使用したときにカーボン粒子とともに生ずる重金属類を、特に環境を損なわずに分離するようにして、液状、半固体状又は固体状の炭化水素、なかでも灰分の多い炭化水素類から合成ガスを製造するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ドイツ特許DE-A-4117266号公報に、灰分の多い炭化水素類の部分酸化による合成ガスの製造方法が記述されている。この場合にそれら炭化水素類は、その炭化水素として用いた炭素について約0.1ないし約0.3重量%のカーボン粒子が形成されるような条件のもとで酸化される。その粗製ガスをまず最初輻射冷却器の中で、次いで対流冷却器の中で冷却し、そしてこれを湿式分離器の中で水で洗浄する。生じた洗浄水にはなかでもカーボン粒子が懸濁しており、そして固体状及びガス状の種々の物質が溶解して含まれている。このものは、場合によりその輻射冷却器の水性相と合一した後、濾過し、そしてガス化装置へ送り戻される。水蒸気で飽和したその粗製ガスを或る熱交換系の中で冷却し、そして分離された水は、その装置の中の水分

水準を維持するために同様に送り戻されるものを除き水処理装置へ導かれる。このような作業態様はその方法に基づく条件によっては種々の重金属類がガス化装置からその廃水とともに放出されないことを確実にする。

【0003】この方法の本質的な特徴の1つは、炭化水素の形で供給された炭素の大部分を一酸化炭素に転化し、それによりその用いた炭素の僅かに0.1ないし0.3重量%がカーボン粒子として現れるに過ぎないということである。このようにしてその原料は最適に利用される。同時に固体相が生じ、これは濾過助材としての作用をもたらすカーボン粒子と高い濃度の金属類又は金属化合物類とからなる。このものはその重油のほとんど全ての金属不純物を含み、そして極めて僅かな部分がそのガス化装置の中に沈着するに過ぎない。

【0004】その反応生成物の中のカーボン粒子の割合は公知のようにその供給される酸素量によって調節される。この公知の方法は優れていることが実証されており、と言うのはこれが高い経済性ととも環境汚染に対する高い要求条件をも満足するからである。カーボン粒子及び重金属化合物よりなるその固体相の処理だけがまだ完全に満足なものとなっていない。カーボン粒子を反応させる目的で継続的にガス化装置へ送り戻すことは、これがその装置の中での金属類や金属化合物類の望ましくない沈着をもたらすために考慮されていない。カーボン粒子、金属類及び/又は金属化合物類よりなる混合物をこの装置の外で処理することもその生ずる量が多いために問題である。それら微細粒状の固体は水分を保持し、そしてそれとともに80ないし90重量%の水を含有する混合物を形成する。その上にそれら金属は硫化物として存在し、これらを更に処理することはどこでも行うことができるものではなく、と言うのはこれに種々の特別な安全対策を要するからである。種々の酸類の中に溶解させることによる湿潤化学的反応は硫化水素の発生をもたらすから、その酸化的処理は二酸化硫黄の形成をもたらす。最後に、環境保護の観点で処理が危険でないような種々の物質を他へ送り渡すことも著しい実際上の困難のみならず管理上の困難に遭遇する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、種々の炭化水素から合成ガスを製造する方法の枠内においてカーボン粒子、金属及び/又は金属化合物よりなる、合成ガスの精製に際して生ずる混合物の、環境的に受容される処理を許すような方法を提供するという課題が存在する。

【0006】

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明に従い、炭化水素として用いた炭素について0.1ないし0.3重量%のカーボン粒子を含む粗製の合成ガスの形成のもとに、液状、半固体状又は固体状の炭化水素、中でも灰分の多い炭化水素を部分酸化し、この粗製ガスを輻射冷却器の中で、そして次に対流冷却器の中で冷却

し、この粗製ガスを湿式分離器の中で水で洗浄し、場合により輻射冷却器の水相と合一したその洗浄水を或る分離装置の中で本質的にカーボン、金属及び／又は金属化合物及び水を含む残渣と、及び濾液として精製された水とに分離し、そして水蒸気で飽和されたその粗製ガスを冷却して水を分離し、そして固型分の含まれない合成ガスを形成させることによる合成ガスの製造方法によって解決される。この方法はその濾過残渣を、場合により上記分離装置の中で部分的に脱水した後で酸で処理し、その生じた金属塩溶液を抜き出し、そして残留したカーボン粒子を上記部分的酸化のために送り戻すことを特徴とする。

【0007】

【作用】本発明に従うこの方法はなかでも、その合成ガス発生のための原料として灰分の多い炭化水素から出発する。好ましくは種々の重油、すなわち石油の蒸留に際して高沸点の留分として生ずる液状の炭化水素類混合物並びに瀝青、すなわち半固体状ないし固体状の高分子量炭化水素混合物、及び瀝青から作られる種々のエマルジョンが用いられる。瀝青のような重油は灰分形成成分として中でもバナジウム、ニッケル、及び更にそれらに加えて鉄、クロム及びモリブデンの化合物を金属として約1ないし2500ppmの量で含む。このような状況のもとに考慮しなければならないのは、それら金属分に富んだ原料油を処理してガソリン、灯油、ガスオイル等のような種々異なった沸点範囲を有する炭化水素の得られる傾向が上昇すると、その重油の灰分含有量も上昇し、そして合成ガスを作り出すために継続的に新しい原料源が開発され、瀝青もこれに属すると言う結果がもたらされることである。

【0008】そのガス化反応器から1200ないし1500℃の温度で出てくる粗製ガスは僅かな量のカーボン粒子の他に液状又は固体状の形で種々の金属及び金属化合物を含んでいる。このものはまず最初輻射冷却器の中でそれら金属の不純物が凝固する温度、すなわち500ないし1000℃に冷却される。それら固体粒子はその輻射冷却器の水蒸気の中で僅かだけ分離し、そしてここから運び出される。作り出されたプロセス水蒸気の圧力によって制限される温度（例えば250ないし300℃）へ更に冷却するために、その微細な金属粒子のなお残存する部分及びカーボン粒子の部分を含んでいる粗製ガスは対流冷却器の中へ導入される。

【0009】それら固体物質の殆ど完全な分離はこのガスを水で洗浄することにより行われる。この方法の上記の部分段階は公知のように従来技術の湿式分離器を用いて行うことができる。特に、場合によりベンチュリスクラップと組み合わせても用いることができるような、水を流下させる充填塔が実証されている。本質的に循環して導かれている洗浄水を好都合には洗浄に用いた洗浄水との熱交換によって予熱することが必要である。

【0010】このガス洗浄に引き続いて2つの物質の流れを個別に更に処理してもよい。すなわちその固体物質を含んでいる水相（洗浄水）及び固体物質を含まず水蒸気を多量に含んだガス相である。

【0011】洗浄に用いた洗浄水はその粗製ガスから伝達された熱により加熱されている。従ってこれは洗浄装置の液貯めから、好ましくはその輻射冷却器の液貯めの水と合一した後で、かつ中間貯槽中で除圧してその除圧により放出されたガスを分離した後で熱交換器を介して導かれ、次いで分離装置へ送り込まれる。分離装置としては通常、濾過器、好ましくは大きな濾過面積と固体相のための十分な貯留容積とを有し、気密な板ガasketを備えたチャンバーフィルタプレス又は膜フィルタプレスが用いられる。これを用いて固体相と水相との分離が行われる。洗浄水の中に含まれているカーボン粒子は、この場合、濾過助材の働きを示し、そして金属及び／又は金属化合物の分離を促進する。非常に微細な粒子状のカーボンが特に有効である。このようなカーボン粒子は、その炭化水素の部分酸化が例えばヨーロッパ特許EP-B1-0095103号の教示に従い特別に構成されたパーナーを用い、かつ特定の方法手段を取り入れて行われ、そしてフィルタの上に十分に厚いカーボン沈積層が形成されているときに得られる。後者は、当業者によく知られている態様で、その濾過過程の始動期において廃水がまったく抜き出されないようにすることによって確実にすることができる。このようにしたときはその濾液は0.5mg/lよりも少ないニッケルを含む。従ってこれは廃水として直接放流することができ、そしてドイツ特許DE-A-4117266号公報に記述されているように、ガス化過程に戻すことは不必要である。例えば濾過器の故障に基づく固体物質の漏洩に対する保証は、その濾液をその廃水についてだけ設計された小さな補助濾過器を介して導くことによって達成される。このようにして、重油の塩素含有量に依存する廃水中塩素含有量を構造材料によって条件づけられる限界内に保持するだけの量で廃水が抜き出される。通常の品質の油及び構造材料を用いた場合にはこれは、主として實際上金属を含まないプロセス凝縮水よりなる全廃水のほんの僅かな部分でしかない。

【0012】その濾過残渣はカーボン粒子、濃縮した形の金属及び／又は金属化合物及び水を含む。このものは取り扱いやすくするために、それ以後の処理の前に、例えばそれを通して圧縮空気を導いて部分的に脱水させることもできる。本発明によればこの残渣は次に分離装置の中で金属及び金属化合物を溶出させるために酸で処理する。

【0013】この分離装置の中での処理によって、金属硫化物が存在する場合に生ずる硫化水素のような有害な廃棄物質を或る別個の作業過程においてではなくて、そのガス化反応の種々の廃棄物質と一緒に、例えばクラウ

ス法によって環境的に中性の生成物に確実に変えることができる。

【0014】金属及び／又は金属化合物の抽出は酸を用いて行われる。この酸処理に適しているものは、塩酸、硫酸又は硝酸のような無機酸のみならず種々の有機酸類、中でも蟻酸、酢酸又はプロピオン酸のような低分子量のモノカルボン酸類、好ましくは特に容易に取り扱うことができ、通常の装置材料に害作用を持たない酢酸である。これらの酸は水溶液として用いられ、そして酢酸は例えばその溶液について1ないし50重量%の濃度で用いられる。その抽出過程は常温でも実施できるけれども、反応を促進させるために20ないし80℃の範囲、中でも40ないし60℃の範囲の高められた温度において作業することが推奨される。更に、その酸をその所要量を減少させて高い濃度の金属塩溶液を得るために循環させて導くことが推奨される。濾過ケーキの中に残留する金属塩溶液は水ですすぐことにより当業者に公知の態様で除去され、そしてそのすすぎ液はもとの金属塩溶液に加えられる。その合一された金属塩溶液を抜き出し、そしてそれぞれの用途に従って後処理することができる。金属の抽出の後に残留する固体物質は殆どもっぱらカーボン粒子の形の炭素よりなる。このものは重油と混合してガス化反応へ戻すことができる。この固体物質の中に残留している金属成分はそれによりもう一度反応条件に曝され、その際それらは酢酸に溶解し得る硫化物の形になる。

【0015】ガス洗浄装置からの固型分を含まないガスは水蒸気で飽和されている。これは利用可能な熱を回収するために、好ましくは比較的低い圧力段階のプロセス蒸気の回収のもとに1段階以上で冷却される。その際全過程の枠内で第2の水の部分が生じ、これは0.1mg/1よりも少ない量で金属類及び／又は金属化合物類を含有している。この廃水は直ちに水処理装置へ送り込んでその結合した形又は遊離の形で存在する例えば硫化水素、シアン化水素及びアンモニアのような揮発性化合物を分離することができる。

【0016】

【実施例】添付の図面に本発明に従う作業方式の実施態様の1つを詳細に示す。反応器1の中で、例えば重油のような燃料を水蒸気及び酸素と反応させて粗製の合成ガス（粗製ガス）を形成させ、これを輻射冷却器2の中で予備冷却し、そしてその上で対流冷却器3の中へ導入する。輻射冷却器2の中で分離した種々の固体物質は水の中に懸濁させて弁4を介して貯槽9へ送り込まれる。そのなお固体粒子の含まれている粗製ガスは湿式分離器5の中で洗浄し、そして冷却器6の中で冷却させた後でこ

の装置から導管21を介して排出される。このガスから凝縮分離された水は貯槽7の中に中間貯留され、そして導管22を介して水処理装置へ送り込まれるか、又はポンプ8によってこの方法過程へ送り戻される。その固体物質を懸濁して含んでいる湿式分離器5の洗浄水は弁4からの固体物質懸濁液と同様に貯槽9の中に集められる。その合一されて脱ガスされた水の流れはここからポンプ10によってフィルタプレス11に到達する。自明のように、交互に作動する2つのフィルタプレスを設けることも可能である。固体物質を除いた水性相である濾液は貯槽15の中に集めてポンプ16を介してこの方法過程に送り戻すか、又は補助濾過器17及び導管22を経て放流される。フィルタプレス11の中の濾過残渣は脱水した後で、貯槽18からポンプ20を経てこのフィルタプレスに到達する酸で処理し、そして水ですすぐ。抽出された後の濾過残渣はチクソトロピー性である。これを攪拌装置を備えた捕集トラフ12の中へ排出して流動可能な形にし、そして懸濁液ポンプ13及び導管14を介して反応器へ再循環させることができる。硫化水素のようなガス状廃棄物はそのガス化過程において生ずる他のガス状副生物とともに導管23を介して連結処理装置へ送り込まれる。

【0017】原料物質の中の比較的低い重金属含有量に適合させて、以上に記述した作業態様のいくつかの変法も可能である。すなわち、例えば抽出を適当に選んだ周期で開始させて固体物質の含有量を所望の値に高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するための装置の1具体例のフローシート。

【符号の説明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 反応器 |
| 2 | 輻射冷却器 |
| 3 | 対流冷却器 |
| 4 | 弁 |
| 5 | 湿式分離器 |
| 6 | 冷却器 |
| 7 | 貯槽 |
| 9 | 貯槽 |
| 10 | フィルタプレス |
| 11 | 捕集トラフ |
| 13 | 懸濁液ポンプ |
| 15 | 貯槽 |
| 17 | 補助濾過器 |
| 18 | 貯槽 |

【図1】

