

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-10502

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 1 B 3/36
3/50
C 1 0 J 3/00

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平6-158185

(22)出願日 平成6年(1994)6月17日

(31) 優先權主張番号 077269

(32) 優先日 1993年6月17日

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(71)出願人 591002658

テキサコ・デベロップメント・コーポレーション

TEXACO DEVELOPMENT

**FERROO BEVE
CORPORATION**

本公司總經理室
司員人數1000人

ノスリカラ日本10000ニエ ゴーラー・ホ
ワイトプレインズ・ウエストチェスター・ア
エニュウ・2000

(72)発明者 トマス・フレデリック・レイニンガー

アメリカ合衆国 91709 カリフォルニア

州・チノ ヒルズ・ニムズ コート・

13655

(74)代理人 弁理士 山川 政樹

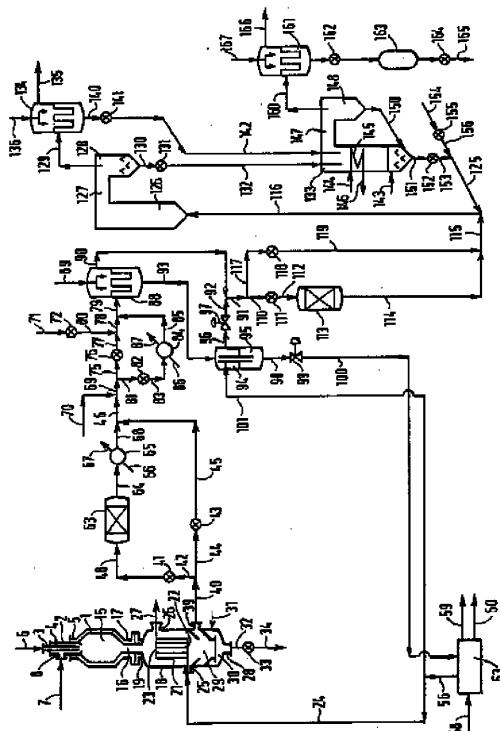
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温の精製ガス流の部分酸化方法

(57) 【要約】

【目的】 実質的に粉粒体、アルカリ金属化合物、ハロゲン化水素、シアン化水素、硫黄含有気体類を含有し、アンモニアを含んでいるまたは含んでいない高温で清浄なガス流を製造し、合成ガス、還元ガスまたは燃料ガスとして使用する方法を提供する。

【構成】 液体炭化水素系燃料またはその液体エマルジョン、石油コークスの水性スラリー、またはそれらの混合物から選ばれ、ハロゲン化物、アルカリ金属化合物、硫黄、窒素および無機灰分を含有しているポンプで汲み上げられる燃料を部分酸化させて、H₂、CO、CO₂、H₂O、CH₄、NH₃、HCN、HCl、HF、H₂S、CO₂、N₂、Ar、粉粒体、気相アルカリ金属化合物、融解スラグを含有する高温の生ガス流を生成する。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成ガス、還元ガス、または燃料ガスを製造する部分酸化方法において、(1)ポンプで汲み上げられる炭化水素系燃料の供給原料と遊離酸素含有ガスとを部分酸化により反応させる工程であって、前記炭化水素系燃料供給原料が液体炭化水素系燃料またはその液体工マルジョン、石油コークスの水性スラリー、またはそれらの混合物であり、前記燃料は、ハロゲン化物、アルカリ金属化合物、硫黄、窒素および無機灰分含有成分を含有し、かつその燃料は前記燃料を自由流動性の垂直な耐火性内張り部分酸化ガス発生器で遊離酸素含有ガスと反応させ、約980℃-1650℃の範囲の温度を有し、H₂、CO、CO₂、H₂O、CH₄、NH₃、HCN、HCl、HF、H₂S、COS、N₂、Arから成り、粉粒体、気相アルカリ金属化合物を含有する高温の生ガス流を製造する工程、(2)工程(1)からの高温の生ガス流をガス冷却区域において約540℃-700℃の範囲の温度まで部分的に冷却する工程、(3)工程(2)からの生ガス流から飛沫同伴の粉粒体を分離する工程、(4)工程(3)からのプロセスガス流に補助アルカリ金属化合物を導入し、前記プロセスガス流中の気体のハロゲン化水素とシアン化水素とを反応させ、前記反応ガス流を約430℃から540℃の範囲の温度まで冷却し、プロセスガス流をろ過し、アルカリ金属ハロゲン化物およびシアン化物、残留アルカリ金属化合物、残留粉粒体を分離する工程、(5)工程(4)からの前記冷却ろ過ガス流を硫黄除去区域において硫黄反応性酸化物含有混合金属酸化物吸着剤と接触させ、前記工程(4)からの冷却ろ過ガス流中の硫黄含有ガスを前記硫黄反応性酸化物含有混合金属酸化物吸着剤と反応させ硫化吸着剤を生成し、前記冷却ろ過ガス流から前記硫化吸着剤を分離し、粉粒体、アルカリ金属化合物、ハロゲン化水素、HCN、H₂S、COSを実質的に含まず、少なくとも540℃の温度を有する清浄なガス流を製造する工程から成ることを特徴とする合成ガス、還元ガス、または燃料ガスを製造する部分酸化方法。

【請求項2】 前記液体炭化水素系燃料が液化石油ガス、石油留出物と残留物、ガソリン、ナフサ、ケロシン、原油、アスファルト、ガス油、残留油、タールサンドとシェール油、石炭油、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン留分)、コールタール、流動接触分解作業由来の循環ガス油、コークス炉ガス油のフルフラール抽出物、タイヤ油、およびその混合物であることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】 前記気体炭化水素燃料がメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、天然ガス、水性ガス、コークス炉ガス、精油所ガス、アセチレン廃ガス、エチレン・オフガス、合成ガスまたはその混合物であることと特徴とする請求項1または2の方法。

【請求項4】 工程(4)を出たプロセスガス流を触媒

10

20

30

40

50

水性ガス転化反応区域を通過させて、工程(5)に先だって約540℃-680℃の範囲の温度に加熱する工程を特徴とする請求項1-3のいずれか1項の方法。

【請求項5】 前記水性ガス添加反応区域に先立ってプロセスガス流に水分を補充する工程を特徴とする請求項4の方法。

【請求項6】 工程(4)を出たプロセスガス流を触媒メタン化反応区域を通過させて、工程(5)に先だって約540℃-680℃の範囲の温度に加熱する工程を特徴とする請求項1-3のいずれか1項の方法。

【請求項7】 工程(4)を出たガス流を工程(5)に先だって間接的熱交換により約540℃-680℃の範囲の温度に加熱する工程を特徴とする請求項1-3のいずれか1項の方法。

【請求項8】 工程(5)において、約540℃-680℃の範囲の温度および工程(1)のガス発生器の圧力から導管内の通常の圧力降下を引いた圧力で、工程(4)由來のガス流中のH₂SおよびCOSが前記硫黄反応性混合金属酸化物吸着剤の硫黄反応性部分と反応することを特徴とする請求項1-7のいずれか1項の方法。

【請求項9】 工程(2)および(3)が、工程(1)から出た高温生ガス流を約800℃-980℃の範囲の温度に部分的に冷却し、前記部分的に冷却された生ガス流から飛沫同伴の粉粒体を分離し、得られたプロセスガス流中のアンモニアを触媒により不均化して実質的にNH₃を含まないプロセスガス流を生成し、工程(4)へ送ることからなることを特徴とする請求項1-8のいずれか1項による方法。

【請求項10】 工程(5)における前記硫黄反応性酸化物との接触が約540℃-680℃の範囲の温度で実施されることを特徴とする請求項9の方法。

【請求項11】 前記ガス流が約800℃-980℃の範囲の温度でニッケル不均化触媒と接触して前記NH₃がN₂とH₂に不均化されることを特徴とする請求項9または10の方法。

【請求項12】 温度は約980℃-1650℃の範囲、圧力は約2-300気圧の範囲、H₂O対炭化水素系燃料の重量比は約0.1-5.0の範囲、O/Cの原子比は約0.7-1.5の範囲において、前記炭化水素系燃料供給原料を前記遊離酸素含有ガスと反応させることを特徴とする請求項1-11のいずれか1項の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は飛沫同伴粉粒体およびハロゲン化物、気相アルカリ金属化合物、硫黄、シアン化水素などの気体不純物を実質的に含まず、アンモニアは含んでいるまたは含んでいない高温で清浄な合成、還元または燃料ガスを製造するための部分酸化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】部分酸化方法とは液体炭化水素系燃料および固体炭素質燃料を合成ガス、還元ガス、燃料ガスへ変換する周知の方法である。例えば、同時譲渡された米国特許第3, 988, 609号、同4, 251, 228号、同4, 436, 530号、同4, 468, 376号を参照せよ。合成ガスから微細な粉粒体および酸性の気体不純物を除去することは同時譲渡された米国特許第4, 052, 175号、同4, 081, 253号、同4, 880, 439号、および米国特許第4, 853, 003号、同4, 857, 285号、同5, 118, 480号に記載されている。しかし、前述の例は全体として、粉粒体、ハロゲン化物、シアノ化水素、アルカリ金属化合物、硫黄含有ガスを実質的に含まず、アンモニアを含むまたは含まない、高温で清浄な合成ガス、還元ガス、燃料ガスを製造するための本発明の方法を教示または示唆していない。本発明の方法により、約540°C～約700°C(1000°F～1300°F)の範囲の温度を有する合成ガス、還元ガス、燃料ガスが製造される。ガスターピンの燃焼室で例えば燃料ガスを燃焼させるための本発明の方法により製造されるガスは大気を汚染しない。合成ガスとして使用するために製造されるガスは合成触媒を失活させることはない。

【0003】本発明の方法は粉粒体、ハロゲン化物、シアノ化水素、アルカリ金属化合物、硫黄含有ガス、フライアッシュおよび／または融解スラグを実質的に含まない高温で清浄なガス流を合成ガス、還元ガス、または燃料ガスとして使用するために製造する部分酸化方法に関するものであり、その方法は以下の工程から成る。

(1) ポンプで汲み上げられる炭化水素系燃料の供給原料と遊離酸素含有ガスとを部分酸化により反応させる工程において、前記炭化水素系燃料供給原料が液体炭化水素系燃料またはその液体エマルジョン、石油コークスの水性スラリー、およびそれらの混合物から成る部類から選ばれ、ハロゲン化物、アルカリ金属化合物、硫黄、窒素および無機灰分含有成分を含有する前記燃料を自由流動性の垂直な耐火性内張り部分酸化ガス発生器で遊離酸素含有ガスと反応させ、約980°C～1650°C(1800°F～3000°F)の範囲の温度を有し、H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄, NH₃, HCN, HCL, HF, H₂S, COS, N₂, Arから構成され、粉粒体、気相アルカリ金属化合物を含有する高温の生ガス流を製造する工程、(2) 工程(1)からの高温の生ガス流をガス冷却区域において約540°C～700°C(1000°F～1300°F)の範囲の温度まで部分的に冷却する工程、(3) 工程(2)からの生ガス流から飛沫同伴の粉粒体を分離する工程、(4) 工程(3)からのプロセスガス流に補助アルカリ金属化合物を導入し、シアノ化水素と前記プロセスガス流中の気体のハロゲン化物とを反応させ、前記反応ガス流を約43

0°C(800°F)から540°C(1000°F)の範囲の温度まで冷却し、得られたプロセスガス流をろ過し、アルカリ金属ハロゲン化物およびシアノ化物、残留アルカリ金属化合物、残留粉粒体を分離する工程、

(5) 工程(4)からの前記冷却ろ過ガス流を硫黄除去区域において硫黄反応性酸化物含有混合金属酸化物吸着剤と接触させ、前記工程(4)からの冷却ろ過ガス流中の硫黄含有ガスを前記硫黄反応性酸化物含有混合金属酸化物吸着剤と反応させ硫化吸着剤を生成し、前記冷却ろ過ガス流から前記硫化吸着剤を分離し、粉粒体、アルカリ金属化合物、ハロゲン化水素、シアノ化水素、H₂S, COSを実質的に含まず、少なくとも540°C(1000°F)の温度を有する清浄なガス流を製造する工程。

【0004】別の実施態様では、工程(1)からの高温ガス流は工程(2)において約800°C(1475°F)から980°C(1800°F)までの範囲の温度まで冷却する。工程(4)でハロゲン化物除去に先立って、工程(3)からのプロセスガス流のNH₃は触媒作用により不均化され窒素ガスと水素ガスを発生させて除去される。

【0005】テキサコ部分酸化ガス化装置は約980°Cから1650°C(1800～3000°F)の温度で生合成ガス、燃料ガスまたは還元ガスを製造する。従来の方法では、ガス発生器からの生ガス流の汚染物質、例えば様々な硫黄物質を除去するために、製造された生ガスは全て溶剤吸収方法により必要とされるように室温以下に冷却される。しかし、どんな場合でも、ガス流中の水分が濃縮され蒸発熱の多くが失われる。この熱の非効率性を避けるために、本発明方法により、全ての汚染物質はガスの断熱飽和温度以上の温度でガス流から除去される。ガスは取扱い易くするために冷却してもよいが室温まで下げないでむしろ約430°C～980°C(800°F～1800°F)位まで下げておける。更に、先行技術の低温ガス精製方法に比べると、出願人の高温ガス精製方法は更にエネルギーの節約ができる。というのは、精製されたガス流は既に高温であるから、機械的な力および／または電力の製造のためにガスターピンの燃焼室へ導入する前に加熱する必要がないからである。同様に、合成ガスとして使用される場合も、プロセスガス流は既に高温である。

【0006】本発明の方法においては、先ず連続的に流れる生ガス流は、独立した下方へ流れる自由流動性非充填無触媒部分酸化ガス発生器の耐火性内張りの反応区域で製造される。このガス発生器は好ましくは例えば図面に示されような耐火性の内張りをした垂直な鋼の圧力容器であり、同時譲渡米国特許第2, 992, 906号に記載されている。

【0007】ハロゲン化物、硫黄、窒素、無機灰分含有成分から成る不純物を含む可燃性の液体炭化水素系燃

料、その水性エマルジョン、石油コークスの水性スラリーはガス発生器の中で温度を適度に調節したガスの存在下で遊離酸素含有ガスと反応させて生成物ガスを得る。例えば、液体の炭化水素系燃料供給流は液体炭化水素系燃料に気体の炭化水素系燃料を入れたものまたは入れないものから成る。AにBを入れたものまたは入れないものと言う表現はAだけ、またはAとBのいずれかを意味する。様々な種類の炭化水素系燃料は混合して部分酸化ガス化装置へ供給される、または各燃料が別々の通路を経て従来の環状のバーナーに供給される。

【0008】様々な適当な供給原料を説明するためにここに使用される用語「炭化水素系燃料」とは、ポンプで汲み上げることのできる液体炭化水素系燃料、ポンプで汲み上げることのできる液体炭化水素系燃料のエマルジョン、ポンプで汲み上げることのできる石油コークスの水性スラリー、およびそれらのポンプで汲み上げることのできる混合物を包含するものである。ガス化装置へ供給される炭化水素燃料において、硫黄の含有量は約0.1から10重量%の範囲であり、ハロゲン化物の含有量は約0.01-1.0重量%であり、窒素含有量は約0.01-2.0重量%の範囲である。硫黄含有不純物は有機硫黄化合物として、またはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、アルミニウム、および珪素の硫化物および/または硫酸塩、およびそれらの混合物として存在する。ハロゲン化物の不純物はナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、珪素、鉄およびアルミニウムから成る部類から由来する無機の塩素化合物および/またはふつ素化合物である。有機塩素および/またはふつ素化合物も存在するが、例えば塩素化ビフェニル類またはクロロフルオロ化合物がある。窒素は窒素含有無機または有機化合物として存在する。更に、比較的小量のバナジウム化合物が石油を主成分とした供給原料中に存在する。用語「および/または」はここでは通常の方法で使用される。例えば、Aおよび/またはBはAまたはBまたはAとBのいずれかであることを意味する。

【0009】石油コークスは従来のジレードコーリング法により生成される。例えば、ここに引例として引用する同時譲渡の米国特許第3,852,047号を参照する。石油コークスは、好ましくはその100%がASTM・E11-70ふるい表示基準1.4mm(選択No.14)を通過し、少なくとも80%がASTM・E11-70ふるい表示基準0.425mm(選択No.40)を通過するような粒径にまで粉碎される。粉碎された石油コークスは水と混合して約30-65重量%の範囲の乾燥固体含有量を有するポンプで汲み上げ可能な水性スラリーを得る。

【0010】適当な気体の供給原料について説明するためにここで使用される気体炭化水素系燃料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、天然ガ

ス、水性ガス、コークス炉ガス、精油所ガス、アセチレン廃ガス、エチレン・オフガス、合成ガス、およびそれらの混合物が挙げられる。気体、固体および液体の供給原料は皆混合され同時に使用され、パラフィン系、オレフィン系、ナフテン系および芳香族化合物ばかりでなくアスファルト質の液体および液体炭化水素系燃料の水性エマルジョンも含有でき、約10-40重量%の水分も含有できる。

【0011】実質的に有機物質を含む可燃性炭素またはそのスラリーはどんなものでも「炭化水素系」という用語に包含される。適当な液体炭化水素系供給原料としては、液化石油ガス、石油留出物および残留物、ガソリン、ナフサ、ケロシン、原油、アスファルト、ガス油、残留油、タールサンドおよびシェール油、石炭油、芳香族炭化水素(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン留分)、コールタール、流動接触分解作業由来の循環ガス油、コークス炉ガス油のフルフラール抽出物、タイヤ油、およびその混合物が挙げられる。

【0012】また「炭化水素系」という用語の定義には、炭水化物、セルロース物質、アルデヒド、有機酸、アルコール、ケトン、酸素化燃料油、廃液、酸素化炭化水素系有機物を含有する化学工程由来の副生成物およびその混合物などの酸素化炭化水素系有機物質が含まれる。

【0013】燃料供給原料は室温であり、または約320°C-650°C(600-1200°F)程の温度まで予め加熱される。供給燃料は液体スラリーとしてまたは温度調節材と共に噴霧化混合物の状態でバーナーへ導入される。適当な温度調節材としては、H₂O、CO₂に富んだガス、工程の下流で使用できるガスターイン由來の冷却された清浄な廃ガスの一部、空気分離装置由來の副生成物窒素、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0014】反応区域の温度を調節するために温度調節材を使用するかどうかは一般に供給燃料の炭素対水素の比およびオキシダント流の酸素含有量次第で決まる。固体炭素質燃料の水性スラリーについては一般に温度調節材は必要とされないが、一般に実質的に純粋な酸素の場合には使用される。CO₂含有ガス流、例えば、少なくとも約3モル%のCO₂(乾燥基準)が温度調節材として使用される場合に、放出生成物流のモル比(CO₂/H₂)は増加する。既に述べたように、温度調節材は反応流のいずれか一方または両方と混合して導入される。さもなければ、温度調節材は燃料バーナーの別の導管によりガス発生器の反応区域へ導入される。

【0015】比較的小量のH₂Oが反応区域へ充填されると、このH₂Oは液体炭化水素系または固体炭素質供給原料、遊離酸素含有ガス、温度調節材、またはそれらを組み合わせたもののいずれかと混合される。水対炭化水素系燃料の重量比は約0.1-5.0、例えば約0.2-0.7の範囲である。

【0016】ここで使用される「遊離酸素含有ガス」という用語には、空気、酸素に富んだ空気、すなわち、21モル%以上の酸素、および実質的に純粹な酸素、すなわち90モル%以上の酸素（残りはN₂および希ガス）を包含するものとする。遊離酸素含有ガスは約室温から980℃(1800°F)の範囲の温度でバーナーへ導入される。オキシダント中の遊離酸素対供給原料中の炭素の比(O/C、原子/原子)は好ましくは約0.7-1.5の範囲である。

【0017】従来の2、3、4の流バーナーは部分酸化ガス発生装置に約室温から120℃(250°F)の範囲の温度の1つのまたは複数の燃料供給流、約室温から200℃(400°F)の範囲の温度の遊離酸素含有ガス流、および任意に約室温から260℃(500°F)の範囲の温度の温度調節材流を供給するために使用される。一実施態様において、残留油は3通路環状バーナーの中央の導管を通過し、ポンプで汲み上げることのできる石油コークスの水性スラリーは中間の環状通路を経てポンプで汲み上げられ、遊離酸素含有ガス例えは酸素の流れは外側の環状通路を通過する。上記バーナーについて更に情報が欲しい場合は、ここに引例として引用される同時譲渡の米国特許第3,743,660号、同3,874,592号、同4,525,175号を参照されたい。

【0018】供給原料流は約980℃-1650℃(1800-3000°F)の範囲の自己発生温度で、約2-300絶対圧の範囲の圧力の自由流動性ガス発生器の反応区域で触媒なしで部分酸化により反応させる。ガス発生器の反応時間は約1-10秒である。ガス発生器を出た放出ガスの混合物は希ガスを無視できると仮定するなら下記の組成(モル%-乾燥基準)を有する、

【0019】CO:15-57、H₂:70-10、C O₂:1.5-50、NH₃:0.02-2.0、HC N:0.001-0.02、HCl:0.001-1.0、HF:0.001-0.5、CH₄:0.001-2.0、N₂:0-75、Ar:0-2、H₂S:0.01-5.0、COS:0.002-1.0。また、ガス発生器から出た放出ガス流には微粒子状炭素およびフライアッシュから成る部類から選ばれた物質から成る粉粒体が飛沫同伴している。粉粒体の定義には、アルミノけい酸塩類、けい酸塩類、アルミニ酸塩類、硫化物、硫酸塩、ハロゲン化物、ナトリウムおよび/またはカリウムの水酸化物から成る部類から選ばれるアルカリ金属化合物を包含する融解した粘着性のスラグの小滴が含まれる。アルカリ金属化合物粉粒体は粉粒体の約5.0重量%まで存在できる。ガス発生器からの放出ガス流はナトリウムおよび/またはカリウムの水酸化物およびハロゲン化物から成る部類から選ばれる気相アルカリ金属化合物ばかりでなく金属のNaおよび/またはKの蒸気も約200ppmまで含有できる。未反応の微粒子状炭素は

10

20

30

40

50

(供給原料中の炭素の重量に対して)約0.05から20重量%である。

【0020】高温の放出生ガス流はガス発生器の反応区域の中央にある運搬用耐火性内張り底部出口を出て、ガス発生器の中心軸と一直線上に下部に配置された同軸の垂直な耐火性内張り連結用導管を通過し從来の放射冷却器を経て下方へ通過する。適当な放射冷却器はここに引例として引用される同時譲渡米国特許第4,377,132号に示されている。

【0021】好ましい実施態様では生成物ガス流中のNH₃は黙認する。この様な場合に、プロセスガス流は放射冷却器で約540℃-700℃(1000°F-1300°F)の範囲の温度に冷却される。NH₃の除去工程はこの実施態様では必要とされない。そして、放射冷却器を出た冷却されたプロセスガス流はすぐに脱ハロゲン化される。

【0022】第二の実施態様では、例えば、炭化水素系燃料中の有機窒素が0.1重量%のN₂を超える場合は、プロセスガス流からアンモニアを除去することが望ましい。この様な場合に、プロセスガス流は例えは約800℃(1475°F)から980℃(1800°F)の範囲の温度で放射冷却器を出るようにする。脱ハロゲン化される前に、プロセスガス流は触媒不均化装置へ導入され、該ガス流中のNH₃がN₂とH₂へ変換される。次に、NH₃を含まないプロセスガス流を脱ハロゲン化する。従って、この第二実施態様では、プロセスガス流は約800℃-980℃(1475°F-1800°F)の範囲の温度、例えは約820℃(1500°F)で放射冷却器を出るが、粉粒体およびNH₃、HCN、ハロゲン化水素、アルカリ金属化合物の蒸気、H₂S、COSなどの気体不純物を含有する。一実施態様では、プロセスガス流は例えはセラミック充填材などのガス/固体分離区域を通過させて生ガス流中の粉粒体を100重量ppm未満に減少させる。

【0023】所望によりNH₃がプロセスガス流から除去される第一の気体不純物である。ガス流の温度を800℃(1475°F)以上にして先ずアンモニアを除去する。この温度では、不均化触媒はガス中の硫黄を黙認する。更に、不均化反応は高温が好ましい。部分酸化反応区域へ送られる燃料供給原料中の窒素含有化合物はNH₃、HCN、N₂へ変換される。ガス流からNH₃とHCNを除去すると次にガスを燃焼する間にNO_xガスの生成が減少する。プロセスの次の工程において、高温のNH₃分解触媒反応器で反応区域のNH₃は不均化されてN₂とH₂となる。90重量%以上のシアノ化水素はアンモニア不均化装置の触媒と接触して破壊される。このメカニズムの一つは合成ガス中の水分で加水分解することによりNH₃とCOとを生成し、次にアンモニアを不均化する。もう一つのメカニズムは不均化装置の室のHCNを水素添加することによりメタンと窒素を形成す

る。不均化工程の後ではどんな残留H C Nも次のハロゲン化物除去工程でアルカリ金属シアン化物として除去される。ここで使用される「実質的にNH3を含まない」および「NH3を含まない」という表現は、NH3が150-225 v p pm(百万部中の容量部)未満であるということを意味している。例えば、NH3の入り口濃度が約500-5000 v p pmの範囲で、例えば約1900 v p pmであり、温度が約800°C-980°C(1475°F-1800°F)の範囲であり、圧力が実質的にガス発生器の反応区域に提供される圧力から導管内での通常の圧力降下、例えば約0.5-3気圧の圧力降下を引いた圧力であるガス流が固定層型触媒反応器を通過してそこでガス流中のNH3が不均化されてN2とH2になる。入手し易い従来のニッケル触媒が使用される。例えば、デンマーク、コペンハーゲンのホルダー・トプソウA/S(Haldor-Topsoe A/S)により供給されるHTSR-1触媒が挙げられるが、これについてはここに引例として引用する U.S. Department of Energy Morgantown, West Virginia Report DE 89000945, 1988年9月に記載されている。空間速度は標準状態で約3000-100,000 h⁻¹の範囲で(例えば、約20,000 h⁻¹)ある。触媒は1475°F以上の温度でハロゲン化物および硫黄含有ガスにより不活性化しない耐性を有する。

【0024】プロセスの脱ハロゲン化工程では、ハロゲン化物がH C Nと共にプロセスガス流から除去され、ハロゲン化物およびシアン化水素を含まないガス流でNH3を含んでいるまたはいないガス流を生成する。気体のハロゲン化物が脱硫吸着剤に吸収されて該吸着剤が不活性化するのを防ぐために最終脱硫工程の前にプロセスガス流から気体のハロゲン化物を除去する。ここで使用されている「実質的にハロゲン化物を含まないまたはH C Nを含まない」、「ハロゲン化物を含まないまたはH C Nを含まない」または「ハロゲン化物またはH C Nのない」という用語は1 v p pm未満のハロゲン化水素またはH C Nを意味する。気体のハロゲン化水素、例えば、H C IおよびH Fはシアン化水素と共にプロセスガス流を約40°C(1000°F)から700°C(1300°F)までの範囲の温度まで冷却することにより除去され、その後で補充のアルカリ金属化合物またはその混合物と接触させるが、前記補充のアルカリ金属化合物のアルカリ金属部分が元素の周期律表の1A族から選ばれる少なくとも1種類の金属である。例えば、ナトリウムおよび/またはカリウムの炭酸塩類、重炭酸塩類、水酸化物およびそれらの混合物、好ましくは、Na2CO3がNH3を含むまたは含まない冷却されたプロセスガス流に注入される。外部源から補充されるアルカリ金属化合物は水溶液または乾燥粉末として導入される。充分な補充アルカリ金属が導入され、その結果、実質的に全ての気体ハロゲン化物、例えばHCLとHFおよびそのH C N

は反応してアルカリ金属ハロゲン化物およびアルカリ金属シアン化物、例えばNa C IおよびNa FおよびNa C Nなどを形成する。例えば、アルカリ金属成分の当量はH C I、H FおよびH C Nの当量の合計を越えて約5-1対1の割合、例えば2対1の割合となるようにすべきである。

【0025】ガス流からアルカリ金属のハロゲン化物およびシアン化物を分離するために、ガス流を直接水の噴霧と接触させるか、さもなければ冷媒と間接的に熱交換させることにより約430°C-540°C(800°F-1000°F)の範囲の温度まで冷却される。合成ガスが430°C-540°C(800-1000°F)まで冷却するにつれて、アルカリ金属ハロゲン化物およびシアン化物の粒子が前の工程を通過する他の非常に微細な粒子と共に塊状化する。冷却されたガスは次に従来の高温セラミック・フィルター、例えばセラミックろうそくフィルターなどでろ過され、アルカリ金属ハロゲン化物およびシアン化物、および例えば残留しているアルカリ金属化合物などの他の粒子および例えば微粒子状炭素またはフライアッシュなどの残留粉粒体を除去する。時間が経つと、非常に微細な粒子のダスト・ケーキがセラミック・フィルターの汚れる面上に蓄積する。定期的にフィルターに例えば窒素、蒸気または再循環合成ガスなどのガスを逆流させ、セラミック・フィルター構成成分からダスト・ケーキを引き離し、離れたケーキをフィルターの容器の底に落下させる。非常に微細なダストの粒子が再び飛沫同伴しないように、フィルターに入る冷却されたガス流のスリップ流がフィルター容器の底から急冷タンクへ引き抜かれる。前記ガスのスリップ流の容量はフィルターに入るガス流の約0.1-10.0容量%である。合成ガスの残りはセラミックフィルター成分を通過してフィルターを出ると、ハロゲン化物、シアン化物、アルカリ金属化合物、430°C-540°C(800°F-1000°F)のろ過温度範囲で固体微粒子である実質的に全て他の化合物がろ過される。少量の合成ガスのスリップ流とセラミックフィルター成分から定期的に引き離される微細なダスト・ケーキとから成る混成流は水で急冷される。ダスト・ケーキ中の様々な化合物および粒子は急冷水中に溶解するか懸濁されるかのいずれかである。得られたガス流にはハロゲン化物、H C N、アルカリ金属化合物、粉粒体は含まれておらず、NH3は含まれている場合と含まれていない場合のいずれかの状態で急冷区域を出て、流量制御弁を通過し、ハロゲン化物、H C N、アルカリ金属化合物は含まれておらず、NH3は含まれている場合と含まれていない場合のいずれかの状態の塔頂流出物のガス流と混合され、ガスろ過区域を出る。このプロセスガス流の温度は約430°C-540°C(800°F-1000°F)の範囲である。圧力は実質的に部分酸化反応区域の圧力から導管での通常の圧力降下を引いたもので、例えば約1-4気圧であ

る。

【0026】次のガス精製工程では、プロセスガス流は従来の高温ガス脱硫区域で脱硫される。しかし、脱硫反応が適当な速度で進行するためには、粉粒体、アルカリ金属化合物、ハロゲン化物、HCNは含まれておらず、NH₃は含まれている場合と含まれていない場合のガス流は540°C - 680°C (1000°F - 1250°F) の範囲の温度を有するべきである。もしガスが前述の冷却および過程工程でたった540°C (680°F) に冷却されたなら、次に再加熱することは通常必要ない。しかし、ガスが前述の工程で430°C (800°F) に冷却されたなら、次に下記の方法の一つを使って再加熱される必要がある。

【0027】粉粒体、アルカリ金属化合物、ハロゲン化物、HCNは含まれておらず、NH₃は含まれているまたは含まれていないガス流を約540°C - 680°C (1000°F - 1250°F) の範囲の温度に加熱し、同時にそのH₂対COのモル比を増加する工程が触媒発熱水性ガス転化反応器で従来の高温硫黄耐性転化触媒、例えばモリブデン酸コバルト触媒などを使って行われる。例えば、水性ガス転化反応器中のH₂対乾燥ガスのモル比は少なくとも0.1である。同時に、水性ガス転化反応器へ送られる供給ガス流中の水素と一酸化炭素のH₂/COモル比を増加する。例えば、転化されたガス流は約1.0 - 1.7/1の範囲のH₂/COモル比を有する。さもなければ、プロセスガス流を従来の高温硫黄耐性メタン化触媒、例えばアルミナ上のルテニウムなどの上を通過させることにより該プロセスガス流の温度を所望の温度にまで上昇させることができる。別の適当な方法としては、間接的に熱交換することによりプロセスガス流の温度を増加する方法もある。この手段では、プロセスガス流のその部分のガス組成に加熱されることによる変化は生じない。

【0028】粉粒体、アルカリ金属化合物、ハロゲン化物、HCNは含まれておらず、NH₃は含まれている場合または含まれていない場合の約540°C - 680°C (1000°F - 1250°F) の範囲の温度の加熱されたガス流は、再生された硫黄反応性混合金属酸化物吸着剤、例えばチタン酸亜鉛などと約540°C - 790°C (1000°F - 1450°F) の範囲の温度で混合され、得られた混合物は流動層に導入される。混合された金属酸化物硫黄吸着剤は少なくとも1種類、例えば1 - 3種類の硫黄反応性金属酸化物および約0 - 3種類の非硫黄反応性金属酸化物から成る。プロセスガス流中の硫黄物質の99モル%以上がこの流動層で部分酸化ガス発生器の外に除去される。「チタン酸亜鉛吸着剤」という用語は亜鉛対チタンのモル比を約0.5 - 2.0/1の範囲で例えば約1.5に変更する場合の酸化亜鉛とチタニアの混合物を説明するために使用されている。約540°C - 680°C (1000°F - 1250°F) の範囲

の温度で、工程(1)のガス発生器の圧力から導管内の通常の圧力降下を引いた圧力で、プロセスガス流中の例えばH₂SおよびCO₂などの硫黄含有ガスは前記流動層で前記混合金属酸化物硫黄吸着剤の反応性酸化物部分、例えば酸化亜鉛と反応し、固体の金属硫化物物質およびその残留物、例えば二酸化チタンから成る硫化吸着剤を生成する。脱硫反応に加えて、例えばチタン酸亜鉛などの混合された金属酸化物硫黄吸着剤も脱流が起こる同じ温度範囲で水性ガス転化反応に触媒作用を及ぼして本質的に完了する。合成ガスは脱硫装置入り口の合成ガス中に感知できるほどの量の水分があるので、転化反応は流動層式脱硫装置の脱硫反応と同時に進行する。これは例え転化触媒反応器が脱硫装置の前に再加熱工程として使用されても当てはまる。脱硫および転化反応は発熱性であり、放出された熱は合成ガスおよび吸着剤の温度を上昇させる傾向がある。しかし、吸着剤の温度はその吸着剤の反応性金属成分、例えば亜鉛の減少、揮発、損失を最小に抑えるために約680°C (1250°F) を越えないようにする必要がある。どんなアルカリ金属ハロゲン化物も硫黄吸着剤と接触させる前に合成ガスから除去することが重要である。例えば、チタン酸亜鉛吸着剤と共に、揮発性のハロゲン化亜鉛は次の再生工程で形成された。もし脱硫および転化反応により放出される熱の量が流動層の温度を約680°C (1250°F) 以上に上昇させる傾向があるなら、内部の冷却コイルを使用して混合金属酸化物吸着剤の温度が680°C (1250°F) 以上にならないようにすることができる。さもなければ、もし合成ガスの温度が脱硫装置の入り口で例えば540°C (1000°F) であり、合成ガスの組成が脱硫および転化反応からの熱が合成ガスの温度を680°C (1250°F) 以上に上昇させないようなものであるなら、その時は流動層の内部冷却コイルは必要ない。前記混合金属酸化物硫黄吸着剤の反応性の金属酸化物部分はZn、Fe、Cu、Ce、Mo、Mn、Sn、およびそれらの混合物から成る部類から選ばれる。前記硫黄吸着剤の非反応性酸化物部分はチタン酸塩、アルミニン酸塩、アルミノ珪酸塩、珪酸塩、クロマイトおよびそれらの混合物から成る部類から選ばれる酸化物および/または酸化物化合物である。

【0029】流動層式脱硫装置からの塔頂流出物は従来の高温気体 - 固体分離区域、例えばサイクロン分離装置に導入され、そこで飛沫同伴された硫化硫黄吸着剤粒子が流動層式脱硫装置を出たガスから除去される。適当な高温サイクロンは同時譲渡米国特許第4,328,006号に示されており、これは引例としてここに引用される。分離区域からの塔頂流出物流はハロゲン化物を含まず、HCNを含まず、アルカリ金属化合物を含まず、硫黄を含まないガスから成り、任意にアンモニアを含まない。流動層から飛沫同伴された残りの粉粒体はこのガス流から従来の高温セラミックフィルター、例えばセラミ

13

ックろうそくフィルターなどで除去され、これで全ての残留粒子が取り除かれる。硫黄を含まない生成ガス流中の硫黄物質の出口濃度は25 vppm、例えば7 vppmである。気体構成成分のタイプと量およびその用途次第で、生成物ガス流は合成ガス、燃料ガス、または還元ガスと呼ばれる。例えば、モル比H₂ / COは合成ガスおよび還元ガスについては変えられるし、CH₄含有量は燃料ガスについて変えられる。高温のサイクロンの底部およびセラミックフィルターの底部から出た硫化吸着剤は約5-20重量%の硫黄ローディングを有し、約540°C-680°C(1000°F-1250°F)の範囲の温度を有する。次に、これは従来の流動層式再生装置へ導入され、そこでその金属硫化物がばい焼され、約540°C-790°C(1000°F-1450°F)の範囲の温度で空気と反応し、前記硫黄反応性の混合金属酸化物吸着剤へ再変換され、粉粒体、ハロゲン化物、HCN、アルカリ金属化合物は含まれておらず、NH₃は含まれている場合と含まれていない場合のいずれかの前記硫黄含有プロセス供給ガスと混合して前記外部高温ガス脱流区域へ再循環される。

【0030】一実施態様では、再生されたチタン酸亜鉛の粉末は約540°C-680°C(1000°F-1250°F)の範囲の温度で、粉粒体、ハロゲン化物、HCN、アルカリ金属化合物は含まれておらず、NH₃は含まれている場合と含まれていない場合のいずれかの前記ガス流へ注入される。次に、気体-固体混合物は流動層式脱流装置へ導入される。脱流されているガス類の流れの中へ注入されるチタン酸亜鉛粉末の注入速度は完全な脱流が行われる程度充分にする。チタン酸亜鉛の流動層(少なくとも一部は吸着剤の硫化形へ変換される)は脱硫ガス流と共にサイクロン分離装置へ運ばれそこで消費されたチタン酸亜鉛は分離され再生装置容器へ流れ落ちる。サイクロン分離装置からの高温の脱硫塔頂留出ガス流はろ過されどんな残留固体物質も浄化され、次にガスタービンの燃焼室で燃焼され、NO_x含有量が減少し、粉粒体、ハロゲン化物、アルカリ金属化合物、硫黄含有ガス類を含まない煙道ガスを生成する。次に、煙道ガスを膨張タービンの中に通し機械的力および/または電力を生成する。蒸気を発生させるためのボイラーの供給水と熱交換した後、消費された煙道ガスは安全に大気中へ排出される。一実施態様では、副生物の蒸気は蒸気タービンを通過して機械的なエネルギーおよび/または電力を生成する。硫黄を含まないガス流から分離された微細な固体は全て流動層式再生装置へ戻されそこで硫化物の粒子が540°C-790°C(1000°F-1450°F)の範囲の温度で空気により酸化される。空気およびSO₂に飛沫同伴された再生吸着剤は第二サイクロン分離装置へ運ばれる。第二サイクロン分離装置でガス類の流れから分離される微細な固体は流動層式再生装置へ再循環される。サイクロン分離装置からの気体の塔頂留出

50

14

物はろ過され、540°C-790°C(1000°F-1450°F)の範囲の温度で約5.5-13.5モル%のSO₂、例えば11.3モル%のSO₂を含有する清浄なSO₂含有ガス流が冷却され、減圧され、周知の硫酸製造方法、例えばモンサント・ケミカル社の接触方法で使用される。

【0031】

【実施例】本発明の詳細な工程を示す添付の略図の図面の図1を参照すると本発明を更に完全に理解できる。図面は、本発明のプロセスの好ましい実施態様を示しているが、図に示される連続工程を記載の特別な装置または物質に限定するためではない。図1に示されるように、垂直の自由流動性で非触媒性で耐火性の内張りをしたガス発生器1は従来の環状バーナー2を備えており、同軸の中央通路3および環状通路4を有する。2つの流れ用環状バーナーがここに示されているが、他の適当な従来からあるバーナーで複数の別個の通路を有するものも2つ以上の別々の原料供給流を供給するために使用される。バーナー2はガス発生器1の上部中央入り口5に取り付けられる。中央通路3は遊離酸素含有ガスと蒸気の混合流に導管6で接続されている。ポンプで汲み上げることのできる液体炭化水素系燃料流は導管7を経て入り口8を通過し環状通路4へに入る。遊離酸素含有ガスと蒸気の混合流と液体炭化水素系燃料流は衝突して噴霧化しガス発生器1の反応区域15で部分酸化により反応してH₂、CO、CO₂、H₂O、CH₄、NH₃、HCN、HCl、HF、H₂S、COS、N₂、Arから構成され、粉粒体、気相アルカリ金属化合物を含有する高温の生ガス流を製造する。高温のプロセスガス流は反応区域15の下流中央耐火性内張り出口通路16を通って反応区域15を出て放射冷却器18を下方へ通過する。

【0032】垂直な放射冷却器18は、放射冷却器18の上部中央フランジ付き入り口19をガス発生器1の下流中央フランジ付き出口17に接続することによりガス発生器1の下に取り付ける。中央耐火性内張り通路16は放射冷却器18の中へ続く。放射冷却器18は中空な垂直の円筒形の鋼製圧力容器であり、複数の垂直方向に間隔を空けた平行な管21から成る同心円垂直リングを備えており、各管は底部供給多岐管22に接続されている。この複数の垂直な管は上部が上部多岐管23に接続されている。ボイラー供給水は導管24とフランジ付き入り口25を経て底部供給多岐管22に入る。蒸気はフランジ付き出口26および導管27を経て上部多岐管23から除去される。

【0033】高温の生プロセスガス流が下方へ通過し管21のリング上に来ると該生ガス流は冷却され、例えばす、フライアッシュ、融解スラグなどの粉粒体が例えば重量により気体-固体遮断分離区域29において分離し、放射冷却器18の底部の水たまり30に集められる。新鮮な水が放射冷却器18の底部の導管31を通つ

15

て導入される。固体の水性分散液が中央底部出口28、導管32、弁33、導管34を通って除去される。

【0034】第一実施態様では、NH₃を除去するために何の設備もないので、高温の生プロセスガス流は側部出口39と導管40を通って放射冷却器18を出る。導管42の弁41が閉鎖され、導管44の弁43が開放され、生ガス流は導管45と46を通過して、導管69で導管70から注入されたアルカリ金属化合物、例えばNa₂CO₃と混合される。

【0035】第二実施態様では、弁43は閉鎖されて、導管40の生プロセスガス流は導管42、開放弁41、導管48を通って触媒不均化装置63へ入り、そこでプロセスガス流中のNH₃がN₂とH₂へ変換される。図に示されていないが一実施態様では、導管48の生プロセスガス流はセラミックフィルターを通過して不均化装置63に入る前にガス流中の粉粒体の含有量を減らす。導管64の生プロセスガス流はNH₃を含んでおらず、熱交換装置65を通過して、導管66から入って導管67から出していく冷媒と間接的な熱交換することにより冷却される。NH₃を含まない冷却された生プロセスガス流は導管46を通過して、導管69において導管70から注入されたアルカリ金属化合物、例えば、Na₂CO₃と混合される。

【0036】導管81の弁82は閉鎖され、導管69のプロセスガス混合物は導管75、開放弁76、導管77を通過するにつれて冷却され、任意に導管78と79において導管71、弁72、導管80からの水と混合される。任意に、弁76は閉鎖され弁82は開放され、導管69のガス流は導管81、弁82、導管83、冷却器84、導管85を通過することにより冷却される。冷却器84では、導管86のボイラー供給水は飽和蒸気に変換され、導管87から出していく。

【0037】アルカリ金属ハロゲン化物化合物、例えば固体のNaClおよび／またはNaFおよびNaCNはフィルター容器88でガス流から分離される。窒素ガス流を定期的にフィルター容器88の中へ導管89を経て送り込み、フィルターを逆流洗浄する。実質的にハロゲン化物およびHCNを含まないガス流はフィルター88を出て導管90を通り導管91で導管92からの清浄なガスリップ流と混合される。フィルター室88からの少量のスリップガス流中のアルカリ金属ハロゲン化物、例えば固体のNaCl、NaF、NaCNと他の固体アルカリ金属化合物および残留微粉粒体は導管93を通過し急冷室94へ入り、そこでアルカリ金属ハロゲン化物およびシアン化物、他のアルカリ金属化合物、残留粉粒体は水95に溶解または懸濁される。急冷室94からのハロゲン化物を含まず、任意にNH₃を含まないスリップガス流は導管96、弁97、導管92を通過する。急冷水95は室94を出て、導管98、弁99、導管100を通って従来の水回収区域53へ入る。導管34から

10

20

30

40

16

の急冷水も従来の水回収区域53へ入る。再循環水は導管56、24、101を通ってそれぞれの急冷容器へ入る。

【0038】粉粒体、ハロゲン化物、HCN、アルカリ金属化合物を実質的に含まず、NH₃を含む場合と含まれない場合のいずれかの導管91のガス流は導管110、弁111、導管112、転化触媒室113、導管114および115を通過することにより、任意に、少なくとも一部水性ガス転化される。もし水性ガス転化反応区域へ供給されているプロセスガス流の水分が不足するなら、補充の水分を下記の方法でガス流へ導入できる、

(1) 導管70の水性Na₂CO₃溶液として、(2) 導管71、弁72、導管80を通過する冷媒水として、

(3) 導管96の水急冷ガス流として。さもなければ、少なくとも導管91のガス流の一部が導管117、弁118、導管119を通過することにより転化触媒室113を迂回することができる。別の実施態様では、転化触媒室113はメタン化触媒室と取り替えられている。

【0039】導管125からの例えばチタン酸亜鉛などの硫黄反応性混合金属酸化物吸着剤は導管116で導管115からの流れと混合される。次に、この混合物は流動層式反応器126へ導入され、そこでガス流は高温、例えば540°C - 680°C (1000°F - 1250°F) で脱硫される。例えば、図1に示されるように、接触用容器126は流動層であり、前記混合金属酸化物物質の硫黄反応性部分の少なくとも一部は導管115からの前記ガス流の硫黄含有ガスと反応し、固体金属硫化物含有物質に変換される。実質的にハロゲン化物、シアン化水素、アルカリ金属化合物、H₂S、CO₂および硫黄を含まず、固体金属硫化物含有の微粒子吸着剤を飛沫同伴したガス流が生成され、塔頂留出通路127を通過して従来の気体-固体分離装置128、例えばサイクロン分離装置へ入る。ハロゲン化物、シアン化水素、アルカリ金属化合物、硫黄を含まず、NH₃を含むまたは含まないガス流は少なくとも540°C (1000°F) の温度で分離装置128から塔頂留出導管129を経て除去される。消費された固体金属硫化物含有の微粒子状吸着剤は気体-固体分離装置128から低部導管130、弁131、導管132を経て除去され、硫化微粒子吸着剤再生装置容器133へ導入される。一実施態様では、導管129のガス流に残留しているどんな固体金属硫化物含有吸着剤も従来の高温セラミックフィルター134でろ過され、実質的に粉粒体、水素、ハロゲン化物、シアン化水素、アルカリ金属化合物、H₂S、CO₂を含まず、NH₃を含んでいたりまたは含まない高温の清浄なガス流を導管135に少なくとも540°C (1000°F) の温度で生成する。導管135の清浄な品質の格上げされた燃料ガス流は、好ましくはNH₃を含まずに燃焼タービンの燃焼室へ導入され、電力および／または機械的力を発生させる。別の実施態様では、導管135の

50

清浄な改良されていない合成ガスは例えばメタノールなど有機化合物の化学合成のために触媒反応区域へ導入される。導管136の窒素は定期的にセラミックフィルター134を逆流洗浄するために使用される。この窒素は実質的に純粋な酸を空気から作るために使用される従来の空気分離ユニットからの副生成物として得られる。

【0040】消費された固体金属硫化物含有の微粒子吸着剤は導管140、弁141、導管142を経て気体-固体分離装置134から除去され、金属硫化物含有微粒子吸着剤再生装置容器133へ導入される。例えば、再生容器133は導管143を通って導入される空気を使う従来の泡立て式または循環式流動層である。この空気は清浄な燃料ガスが燃焼されて機械的力および/または電力を発生させる下流燃焼タービンの空気圧縮機からのスリップ流として得られる。任意に、吸着剤微粉の蓄積を防ぐために、導管140の物質の滲み出る流れを系から除去する。ボイラーの供給水は導管144とコイル145を通して、導管146を通して飽和蒸気として外に出る。金属硫化物含有吸着剤は導管143からの空気により酸化され二酸化硫黄および硫黄反応性金属酸化物含有の吸着剤微粒子を生成し、これらは通路147を通って気体-固体分離装置148へ入る気体類と飛沫同伴される。例えば、気体-固体分離装置148はサイクロン分離装置である。再変換された硫黄反応性金属酸化物含有物質は導管150を通過し、再生装置容器133の底部へ再循環され、次に導管151、弁152、導管153、125を通って導管116へ入り、そこで導管15から硫黄含有ガス流と混合される。補充硫黄反応

性金属酸化物含有物質は導管154、弁155、導管156を経て工程へ導入される。実質的にN₂、H₂O、CO₂、SO₂および粉粒体から成るガス流は分離装置148を出て、塔頂留出導管160を通って、高温のセラミックフィルター161に導入され、そこで微細な再生硫黄反応性金属酸化物含有物質が分離され、弁162、粉体供給室163、弁164、導管165を通って除去される。高温の清浄な硫黄含有ガス流は導管166を通って排出され、従来の硫黄回収ユニット（図に示されてない）へ送られる。定期的に窒素を導管167に通過させてセラミックフィルターを逆流洗浄する。

【0041】本発明の他の修正および変更はこれまで説明したように本発明の精神および範囲を逸脱することなく行われるので、従って、本発明は添付の特許請求の範囲によってのみ限定される。

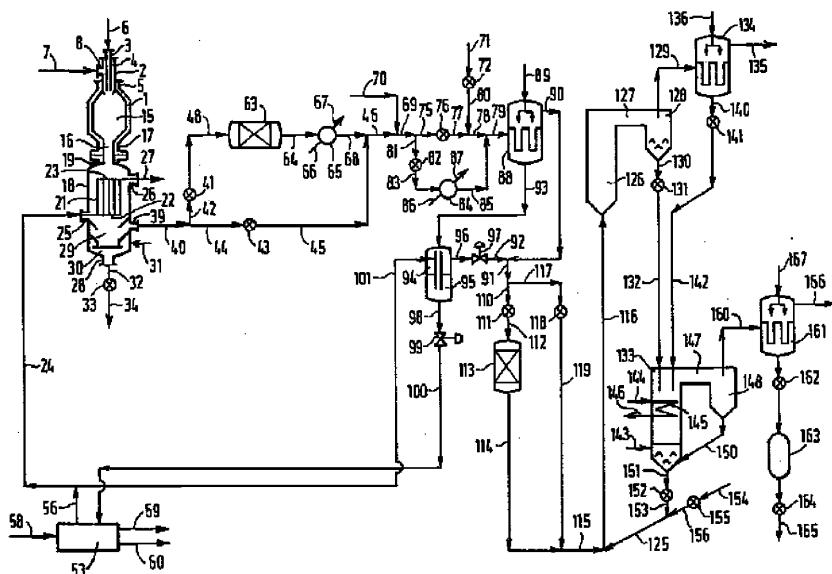
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明は添付の図面を参照するとされによく理解される。図1と表示されている図面は本発明の方法の実施態様の略図である。

【符号の説明】

1 . . . ガス発生器、2 . . . 環状バーナー、3 . . . 中央通路、4 . . . 環状通路、5 . . . ガス発生器の上部中央入り口、7 . . . 導管、8 . . . 入り口、15 . . . 反応区域、16 . . . 下流中央耐火性内張り出口通路、18 . . . 垂直な放射冷却器、22 . . . 底部多岐管、23 . . . 上部多岐管、29 . . . 気体-固体遮断分離区域、63 . . . 触媒不均化装置

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 アレン・モーリス・ロビン
アメリカ合衆国 92806 カリフォルニア
州・アナheim・イースト ゲリッド ア
ヴェニュー・2517

(72)発明者 ジェイムズ・ケネス・ウルフェンバーガー¹
アメリカ合衆国 90503 カリフォルニア
州・トーレンス・オーシャン アヴェニ
ュ・21413

(72)発明者 ロバート・マレイ・サジット
アメリカ合衆国 12590 ニューヨーク
州・ワッピンガーズ フォールズ・トンプ
ソン テラス・6