

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-257903

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/52				
B 0 1 D 53/14	1 0 3			
C 1 0 J 3/00		S		
C 1 0 L 3/10				

6958-4H

C 1 0 L 3/ 00

B

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-337029

(22)出願日 平成6年(1994)12月27日

(31)優先権主張番号 9 3 2 0 3 7 2 6 . 0

(32)優先日 1993年12月30日

(33)優先権主張国 オランダ (NL)

(71)出願人 390023685

シエル・インターナショナル・リサーチ・マーチャツピイ・ベー・ウイ  
SHELL INTERNATIONAL  
E RESEARCH MAATSCHA  
PPIJ BESLOTEN VENNO  
OTSHAP

オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル・ウアン・ピラントラーン 30

(74)代理人 弁理士 川原田 一穂

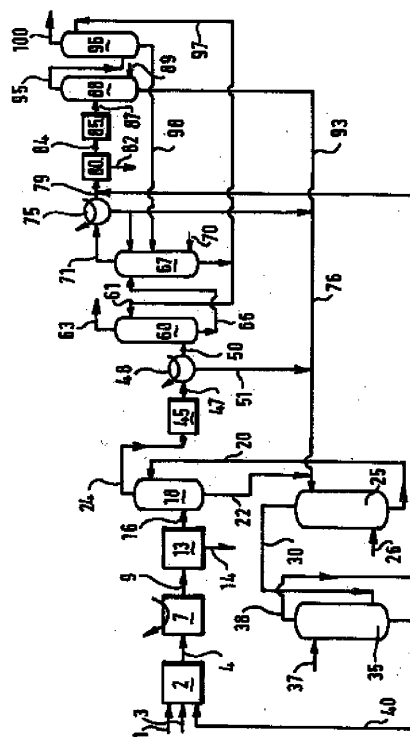
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合成ガスからの汚染物の除去

(57)【要約】

【目的】 本発明は、公知方法を改良して簡単にアンモニア含有ガス流からアンモニアを除去することを目的とする。

【構成】 炭素質供給物 (1) をガス化反応器 (2) で部分酸化して得られる合成ガスから、たとえばアンモニアのような汚染物を除去する方法は、合成ガスの水 (20) で洗浄 (18) して第1アンモニア含有水流 (22) と部分処理された合成ガス (24) とを得; 第1アンモニア含有水流 (22) を水蒸気 (26) でストリッピング (25) してアンモニア含有ガス流 (30) と処理水流 (20) とを得; アンモニア含有ガス流 (35) を水 (37) で洗浄して処理ガス流 (38) と第2アンモニア含有水流 (40) とを得; さらに第2アンモニア含有水流 (40) をガス化反応器 (2) に供給することからなっている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質供給物をガス化反応器で部分酸化して得られる合成ガスから、たとえばアンモニアのような汚染物を除去するに際し、

(a) 合成ガスを水で洗浄して第1アンモニア含有水流と部分処理合成ガスとを得；

(b) 第1アンモニア含有水流をストリップカラムで水蒸気によりストリップングしてアンモニア含有ガス流と処理水流とを得；

(c) アンモニア含有ガス流を水で洗浄して、処理ガス流と第2アンモニア含有水流とを得；

(d) 第2アンモニア含有水流をガス化反応器に供給することを特徴とする汚染物の除去方法。

【請求項2】 部分処理合成ガスを反応器内で水の存在下に加水分解触媒と接触させ、反応器の下流で過剰の水を合成ガスから除去して、さらに処理された合成ガスを得ると共に、除去された水をストリップカラムに供給する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 さらに処理された合成ガスをリーン吸収剤溶液と接触させて精製合成ガスと充填吸収剤溶液とを得、この充填吸収剤溶液をストリップングすることにより吸収剤溶液を再生してリーン吸収剤溶液と硫化水素リッチなガスとを得、水をガスから除去すると共に水の少なくとも1部をストリップカラムに供給する請求項2に記載の方法。

【請求項4】 水を除去した後、硫化水素リッチなガスをクラウスプラントに供給し、ここで硫化水素を元素硫黄に変換して除去し、クラウスプラントから流出するガスを還元処理にかけて硫化水素以外の硫黄化合物を還元することにより硫化水素含有のガスを得、このガスをストリップカラムに供給された水と直接接触させて冷却し、冷却後のガスをリーン吸収剤溶液と接触させて充填吸収剤溶液を得、次いでこれを再生する請求項3に記載の方法。

【請求項5】 工程(c)で得られる処理ガス流をクラウスプラントに供給する請求項4に記載の方法。

【請求項6】 さらに処理された合成ガスを接触装置で反応体水溶液と接触させて硫化水素を元素硫黄まで酸化することにより精製合成ガスと使用済み反応体溶液とを得、この使用済み反応体溶液を空気でストリップングすることにより再生すると共に、使用済み空気を水で洗浄して水流を得、これをストリップカラムに供給する請求項2に記載の方法。

【請求項7】 さらに処理された合成ガスを接触装置で反応体水溶液と接触させて硫化水素を元素硫黄まで酸化することにより精製合成ガスと使用済み反応体溶液とを得、この使用済み反応体溶液を空気でストリップングして再生すると共に、使用済み空気を水で洗浄して水流を得る請求項2に記載の方法。

【請求項8】 工程(a)で水流を使用して合成ガスと

洗浄する請求項7に記載の方法。

【請求項9】 水流をストリップカラムに供給する請求項7に記載の方法。

【請求項10】 工程(c)で得られる処理ガス流を接触装置に供給する請求項6～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】 工程(c)で得られる処理ガス流を、加水分解触媒を含有する反応器に供給する請求項6～10のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭素質供給物をガス化反応器で部分酸化して得られる合成ガスからの、たとえばアンモニアのような汚染物の除去方法に関し、この方法は

(a) 合成ガスを水で洗浄してアンモニア含有水流と部分処理された合成ガスとを得；

(b) アンモニア含有水流を水蒸気によりストリップカラムでストリップングしてアンモニア含有ガス流と処理水流とを得る工程からなっている。処理水流は実質的にアンモニアを含まず、所要に応じこの処理水流はさらに処理することができる。

## 【0002】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、公知方法に簡単な工程を加えて工程(b)で得られたアンモニア含有ガス流からアンモニアを除去することにある。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明は炭素質供給物をガス化反応器で部分酸化して得られる合成ガスから、たとえばアンモニアのような汚染物を除去する方法を提供し、この方法は

(a) 合成ガスを水で洗浄して第1アンモニア含有水流と部分処理された合成ガスとを得；

(b) 第1アンモニア含有水流をストリップカラムで水蒸気によりストリップングしてアンモニア含有ガス流と処理水流とを得；

(c) アンモニア含有ガス流を水で洗浄して、処理ガス流と第2アンモニア含有水流とを得；

(d) 第2アンモニア含有水流をガス化反応器に供給することを特徴とする。

【0004】ガス化反応器にてアンモニアが生成されるが、ガス化反応器へのアンモニアの供給はガス化反応器から流出するガス混合物におけるアンモニアの濃度を増加させない[英国特許出願公開第2 177 110号参照]。ガス化反応器で生成されるアンモニアは供給物における窒素原子に由来し、ガス化反応器に供給されるアンモニアは分子状窒素と水とに変換されると共に、分子状窒素は不活性であると思われる。さらに、第2水流におけるアンモニア濃度は第1水流におけるアンモニア濃度よりも高いので、追加工程(c)はより濃縮された

アンモニア含有水流を生ぜしめ、これをガス化反応器に供給する。すなわち、工程(c)で得られる水流をガス化反応器に供給すれば、この水流からアンモニアを簡単に除去する方法が得られる。

【0005】合成ガスはシアン化水素をも含有し、或る程度のシアン化水素は工程(a)にて合成ガスを洗浄すべく使用される水に吸収される。好適には、大部分のシアン化水素は工程(a)で得られる部分処理ガスから触媒的に除去される。この目的で、部分処理合成ガスを反応器内で水の存在下に加水分解触媒と接触させ、反応器の下流にて過剰の水を合成ガスから除去して、さらに処理された合成ガスを得ると共に、除去された水をストリップカラムに供給する。アンモニアはシアン化水素の加水分解生成物であるため、この除去水は吸収されたアンモニアを含有する。加水分解反応器にて、たとえば硫化カルボニルおよび二硫化炭素のような化合物も加水分解される。

【0006】

【実施例】以下、添付図面を参照して実施例により本発明を一層詳細に説明する。図1を参照して、たとえば石炭、炭化水素油、石油コークスまたは天然ガスのような炭素質供給物を導管1を介してガス化反応器2へ供給する。ガス化反応器2にて、炭素質供給物は導管3により供給される酸化剤で部分酸化されて、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを得る。酸化剤は水蒸気またはたとえば酸素、空気もしくは酸素リッチな空気のような遊離酸素含有ガスとすることができる。生成した合成ガスを導管4を介して抜取る。ガス化反応器内の条件は当業者に公知であり、したがってここには詳細に説明しないことが了解されよう。この合成ガスは固体と、たとえばアンモニア、硫化水素、シアン化水素および硫化カルボニルのようなガス状汚染物とで汚染される。これら汚染物は除去せねばならない。この目的で、合成ガスを先ず最初に冷却器7で固体を除去しうる温度まで冷却する。冷却された合成ガスを導管9を介しユニット13に移送して、固形物をガスから乾燥除去する。固形物を固形物除去ユニット13から導管14を介して放出すると共に、固体が除去された合成ガスを導管16から抜取る。

【0007】この合成ガスを第1洗浄器18にて水で洗浄し、この水を導管20を介して供給する。水の量は、合成ガスを所定温度まで冷却するよう選択される。合成ガス中に存在するアンモニアを水に吸収させて、第1アンモニア含有水流を得る。部分処理された合成ガスを第1洗浄器18から導管24を介し抜取って、さらに処理する。この再処理については後記する。第1アンモニア含有水流を第1洗浄器18から導管22を介しストリップカラム25まで移送する。このストリップカラム25にて、アンモニア含有水流を導管26により供給される水蒸気でストリップングする。アンモニア含有水流のストリップングはアンモニア含有ガス流と処理水流とを生

成し、この処理水流を導管20を介し洗浄器18に供給する。ストリップカラム25はしばしばサワー・ウオーター・ストリップと呼ばれる。アンモニア含有ガス流を導管30を介し第2洗浄器35に供給する。第2洗浄器35にて、アンモニア含有ガス流を導管37から供給される水で洗浄して第2アンモニア含有水流と処理ガス流とを得、このガス流を第2洗浄器35から導管38を介して抜取る。水の量は、水流中に濃縮されたアンモニアを除去するのに充分となるよう選択される。第2アンモニア含有水流を導管40を介してガス化反応器2へ供給する。アンモニアを吸収するのに要する水の量は合成ガスを冷却するのに要する水の量よりもずっと少ないので、ガス化反応器2へ供給される水流のアンモニア濃度はずっと高くなる。

【0008】第1洗浄器18から抜取られた部分処理合成ガスを導管24を介して反応器45へ移送する。反応器45にて、部分処理合成ガスを水の存在下で加水分解触媒と接触させて硫化カルボニルおよびシアン化水素を加水分解する。加水分解反応器における条件は当業者に公知であり、したがってここには詳細に説明しない。適する加水分解触媒の例は、英国特許第2159132号に記載されたチタン含有触媒である。ガス流を導管47により反応器45から抜取る。凝集は48にて過剰の水をガス流から除去し、この水はシアン化水素の加水分解で生ずるアンモニアを含有する。さらに処理された合成ガスを凝集器48から導管50中に移送する。除去された水を導管51を介しストリップカラム25に移送し、ここでアンモニアを第1洗浄カラム18からの第1アンモニア含有水流より除去すると同様に除去する。

【0009】硫化水素を除去するため、さらに処理された合成ガスを吸収カラム60にて導管61を介し供給されるリーン(貧)吸収剤溶液と接触させて、精製合成ガスと充填吸収剤溶液とを得る。精製合成ガスを導管63を介して抜取る。充填吸収剤溶液を導管66を介して再生カラム67に移送し、ここで吸収剤溶液を導管70を介し供給される水蒸気でストリップングすることによりリーン吸収剤溶液を得、これを導管61を介して戻すと共に硫化水素リッチなガスを導管71を介して抜取る。吸収カラムおよび再生カラムにおける条件は当業者に公知であり、したがって詳細には説明しない。水を凝縮器75にてガスから除去し、水の1部を導管76を介してストリップカラム25に供給し、ここでアンモニアを第1洗浄カラム18からの第1アンモニア含有水流から除去すると同様に除去する。凝縮器75にて水を除去した後、硫化水素リッチなガスを導管79を介しクラウズプラント80へ供給し、ここで硫化水素を元素硫黄まで変換し、これを導管82を介して抜取る。クラウズプラントおよびその操作は当業者に公知であり、したがって詳細にはここに説明しない。

【0010】導管84を介しクラウズプラント80から

流出するガスを還元性ガス（たとえば水素、硫化水素以外の硫黄化合物など）の存在下で還元すべくし反応器85内で還元処理にかけて硫化水素含有ガスを得る。適する触媒はコバルト-モリブデン触媒である。反応器内の条件は当業者に公知であり、ここには詳細に説明しない。導管87を介し抜取られた還元ガスを冷却器88にて、導管89から供給される水と直接接触させることにより冷却する。接触の後、水を導管93を介しストリッパカラム25に供給し、ここでアンモニアを第1洗浄カラム18からの第1アンモニア含有水流から除去すると同様に除去する。冷却の後、ガスを導管95を介し吸収カラム96に供給し、ここでガスをリーン吸収剤溶液と接触させて導管97を介し供給される充填吸収剤溶液を得ることにより硫化水素をガスから除去する。接触の後、充填吸収剤溶液を導管98を介し再生カラム67に供給して再生する。接触の後、ガスを吸収カラム96から導管100を介して抜取る。吸収カラムにおける条件は当業者に公知であり、ここには詳細に説明しない。好適には、第2洗浄器35で得られる処理ガス流を導管38を介しクラウスプラント80の入口に移送して、このガス流から硫黄成分を除去する。

【0011】次いで本発明の第2実施例を示す図2を参照する。図1を参照して記載したと同様である特徴については同じ参照符号を用いた。さらに処理された合成ガスを凝縮器48から導管50を介して接触装置110に移送する。接触装置110にて、さらに処理された合成ガスを反応体水溶液と接触させて硫化水素を元素硫黄まで酸化することにより精製合成ガスと消費反応体溶液とを得る。反応体水溶液を導管111を介し接触装置110に供給し、精製合成ガスを導管112から抜き取ると共に、使用済み反応体溶液を導管113を介し接触装置110から抜取る。反応体水溶液は好適には鉄(II)と有機酸（たとえばニトリロ三酢酸）のようなキレート化剤との錯体を含有する。硫化水素を元素硫黄まで酸化する条件は当業者に公知であり、ここには詳細に説

明しない。

【0012】使用済み反応体溶液を、導管116を介し供給される空気でストリッピングして再生器115にて再生する。再生器から再生反応体溶液を導管111を介して抜取り、元素硫黄リッチな流れを導管118を介して抜取り、さらに使用済み空気を導管119を介して抜取る。鉄(II)を鉄(III)まで酸化する条件は当業者に公知であり、ここには詳細に説明しない。再生された反応体溶液を導管111を介し接触装置110に供給する。使用済み空気からアンモニアを除去するため、これを第3洗浄器120で水により洗浄して水流を得、この水を導管121を介し第3洗浄器120に供給する。処理された使用済み空気を第3洗浄器120から導管125を介して抜取り、水流を導管127を介して抜取る。水流を第1洗浄器18に移送して合成ガスを洗浄することができる。或いは、水流を導管128を介しストリッパカラム25に移送する。好適には、第2洗浄器35で得られる処理ガス流を導管38および130を介し接触装置110の入口に移送して、このガス流から硫黄成分を除去する。処理ガス流が硫化カルボニルを含有する場合は、好ましくはこれを導管38および135を介し加水分解触媒含有の反応器45へ移送する。上記説明から本発明の種々の改変が当業者には明かであろう。この種の改変も本発明の範囲内である。

【図面の簡単な説明】

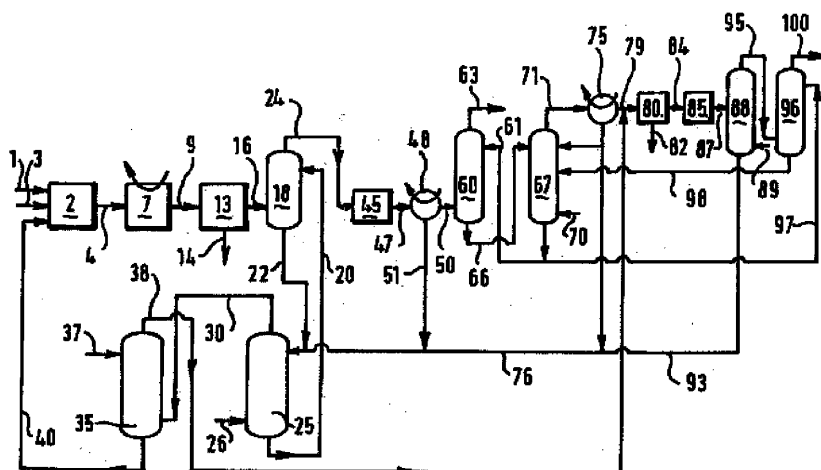
【図1】 本発明の第1実施例の工程流れ図。

【図2】 本発明の第2実施例の工程流れ図。

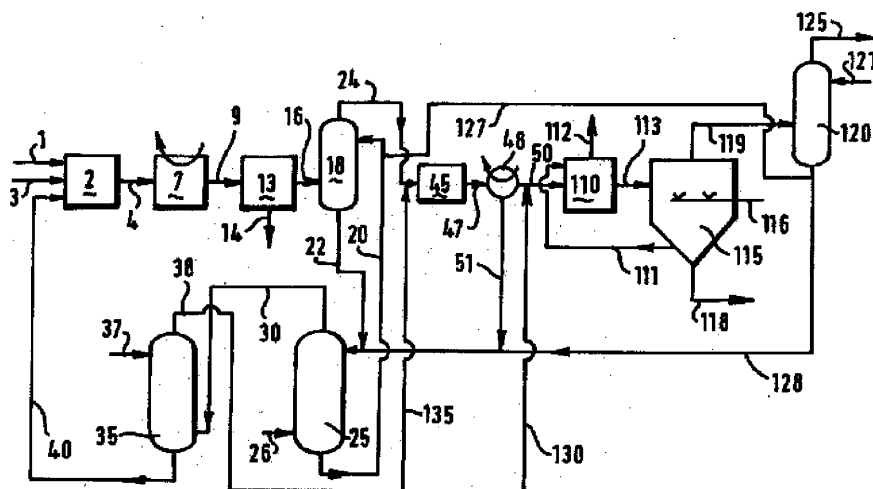
【符号の説明】

- 2 ガス化反応器
- 7 冷却器
- 13 除去ユニット
- 18 洗浄器
- 25 ストリッパカラム
- 26 水蒸気

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 エヴァ・クリスティーナ・ヘイマン  
 オランダ国 2596 エイチ・アール、ハ  
 ーグ、カレル・ウアン・ピラントラーン  
 30

(72)発明者 ピーテル・ラムメルト・ツイデヴェルド  
 オランダ国 2596 エイチ・アール、ハ  
 ーグ、カレル・ウアン・ピラントラーン  
 30