

(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 3/58				
B 0 1 D 53/04	G			
B 0 1 J 38/04	Z			
C 1 0 J 3/00	S			
		6958-4H	C 1 0 L 3/ 00	B
審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平6-337030

(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 5 . 2

(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・マーチャツパイ・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

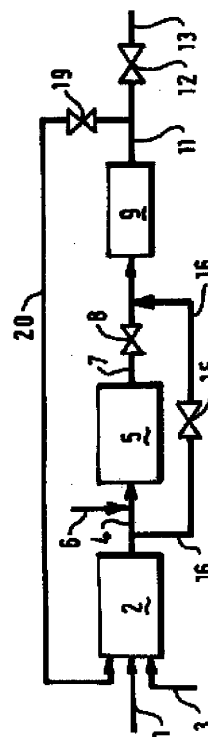
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合成ガスからの窒素化合物の除去方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、簡単な方法でシアン化水素の加水分解後に得られるガスから窒素化合物を除去することを目的とする。

【構成】 石炭、油もしくは天然ガスを含む群から選択される供給物をガス化反応器 (2) にて部分酸化して得られる合成ガスからシアン化水素およびアンモニアを除去する方法は、合成ガスを水の存在下で加水分解触媒を含有する反応器 (5) に供給し；反応器 (5) からのアンモニア含有量の増加した合成ガスを収着容器 (9) にて再生可能な収着材と接触させてアンモニア充填の収着材と窒素化合物の含有量が減少した処理合成ガスとを得ると共に、処理合成ガスを収着容器 (9) から抜き取り；さらに充填収着材を再生して工程 (b) で使用するための再生収着材とアンモニアリッチな再生オフガスとを生成させ、アンモニアリッチな再生オフガスを収着容器 (9) から抜き取ると共に、これをガス化反応器 (2) 中へ導入することからなっている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 石炭、油もしくは天然ガスを含む群から選択される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シアン化水素およびアンモニアを除去するに際し：

(a) 合成ガスを水の存在下に加水分解触媒を含有する反応器へ供給すると共に、反応器からアンモニア含有量の増加した合成ガスを抜取り；

(b) アンモニア含有量の増加した合成ガスを収着容器にて再生可能な収着材と接触させて、アンモニア充填の収着材とアンモニア含有量の減少した処理合成ガスとを得ると共に処理された合成ガスを収着容器から抜取り；

(c) 充填収着材を再生して、工程 (b) で使用する再生収着材とアンモニアリッチな再生オフガスとを生ぜしめると共に、再生オフガスを収着容器からガス化反応器中へ導入する

ことを特徴とする合成ガスからのシアン化水素およびアンモニアの除去方法。

【請求項2】 再生可能な収着材が収着容器内に配置された吸着剤よりなり、充填収着材の再生がアンモニア含有量の増加した合成ガスと吸着剤との接触を中断し；吸着剤を再生ガスと接触させて再生吸着剤とアンモニアリッチな再生オフガスとを得ると共に、これをガス化反応器に導入し；さらに吸着剤と再生ガスとの接触を中断することからなる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 吸着剤を含有する2個の収着容器を使用し、アンモニア含有量の増加した合成ガスを収着材と接触させる工程および充填収着材を再生する工程が：

(i) アンモニア含有量の増加した合成ガスを第1収着容器で吸着剤と接触させてアンモニア充填吸着剤と処理合成ガスとを得、処理合成ガスを第1収着容器から抜取り、吸着剤を第2収着容器で再生ガスと接触させて再生吸着剤とアンモニアリッチな再生オフガスとを得、これをガス化反応器に導入し；

(g) アンモニア含有量の増加した合成ガスと吸着剤との第1収着容器における接触を中断すると共に第2収着容器における吸着剤と再生ガスとの接触を中断し；

(k) 第1収着容器における吸着剤を再生ガスと接触させて再生吸着剤とアンモニアリッチな再生オフガスとを得、これをガス化反応器に導入すると共に、第2収着容器におけるアンモニア含有量の増加した合成ガスを吸着剤と接触させてアンモニア充填吸着剤と処理合成ガスとを得；

(l) 第1収着容器における吸着剤と再生ガスとの接触を中断すると共に、アンモニア含有量の増加した合成ガスと吸着剤との第2収着容器における接触を中断し；

(m) 工程 (i) を継続する

ことからなる請求項1に記載の方法。

【請求項4】 再生可能な収着材が液体吸着剤であり、充填液体吸着剤の再生が再生ガスによる充填吸着剤の

トリッピングからなる請求項1に記載の方法。

【請求項5】 加水分解触媒を含有する反応器への水の存在下における合成ガスの供給を中断すると共に加水分解触媒を窒素化合物を含まないガスと接触させることにより加水分解触媒を再生することをさらに含む請求項1～4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、石炭、油、石油コークスもしくは天然ガスを含む群から選択される供給物をガス化反応器にて部分酸化することにより得られる合成ガスから、たとえばシアン化水素およびアンモニアのような窒素化合物を除去する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】 シアン化水素を水の存在下にアンモニアおよび一酸化炭素まで加水分解することにより、合成ガスからシアン化水素を除去することが知られている。この種の方法は英国特許第2, 159, 132号公報に記載されている。この特許公報は、シアン化水素の加水分解を200～500℃の範囲の温度にて窒素含有触媒としての加水分解触媒の存在下に行うことを開示している。しかしながら、この特許公報は、シアン化水素の加水分解後に得られるアンモニア含有量の増加した合成ガスからアンモニアを除去することについては黙している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、シアン化水素の加水分解後に得られるガスから窒素化合物を除去するための簡単な方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 この目的で本発明は、石炭、油もしくは天然ガスを含む群から選択される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シアン化水素およびアンモニアを除去する方法を提供し、この方法は

(a) 合成ガスを水の存在下に加水分解触媒を含有する反応器へ供給すると共に反応器からアンモニア含有量の増加した合成ガスを抜取り；

(b) アンモニア含有量の増加した合成ガスを収着容器にて再生可能な収着材と接触させて、アンモニア充填収着材 (ammonia-loaded sorption material) とアンモニア含有量の減少した処理合成ガスとを得ると共に処理合成ガスを収着容器から抜取り；

(c) 充填収着材を再生して、工程 (b) で使用する再生収着材とアンモニアリッチな再生オフガスとを生ぜしめると共に、再生オフガスを収着容器からガス化反応器中へ導入することを特徴とする。

【0005】 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上

昇させない [英国特許出願公開第 2 1 7 7 1 1 0 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の由来し、ガス化反応器へ供給されるアンモニアは分子状窒素と水とに変換され、分子状窒素は不活性であると思われる。さらに本発明は加水分解触媒の再生にも関するものである。この目的で、加水分解触媒を含有する反応器に対する水の存在下での合成ガスの供給を中断すると共に、加水分解触媒を窒素化合物を含まないガスと接触させる。

## 【0006】

【実施例】以下、添付図面を参照して本発明を実施例によりさらに説明する。第1図を参照して石炭、炭化水素油、石油コークスもしくは天然ガスを含む群から選択される供給物を、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で供給物を部分酸化して、一酸化炭素と水素とを含むガス混合物を生成させる。酸化剤は水蒸気または酸素、空気もしくは酸素リッチな空気などの遊離酸素含有ガスとすることができ、これを導管3を介してガス化反応器2中へ供給する。ガス化反応器内の条件は当業者に公知であり、ここに詳細には説明しない。本明細書においては、一酸化炭素と水素とを含むガス混合物を原料合成ガスと称する。原料合成ガスは導管4を介してガス化反応器2から流出する。この原料合成ガスは数種の汚染物を含有し、これら汚染物のうち本発明にはシアン化水素およびアンモニアとしての窒素化合物が該当する。たとえば灰分および硫黄化合物のような他の汚染物は、目的に適する任意の方法で除去される。これら汚染物の除去は本発明に該当しないので、詳細には説明しない。

【0007】シアン化水素を除去するには、原料合成ガスを反応器5内で水の存在下に適する触媒と接触させる。反応器5において、シアン化水素は触媒的に一酸化炭素およびアンモニアまで加水分解される。加水分解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。適する加水分解触媒の例は、英国特許第2 1 5 9 1 3 2号に記載されたようなチタン含有触媒である。水を導管6を介して原料合成ガスに供給する。反応器5からアンモニア含有量の増加した合成ガスを抜き取り、このガスは減少したシアン化水素含有量を有する。アンモニア含有量の増加した合成ガスを導管7により開放弁8を介し収着容器9に移送する。収着容器9はアンモニア用の再生可能な収着材を含有する。収着容器9における収着材は吸着剤粒子としての吸着剤である。吸着剤は当業界にて公知であり、吸着剤の種類は本発明に該当しないことが了解されよう。適する吸着剤はモレキュラーシーブである。収着容器9にて、アンモニア含有量の増加した合成ガスを吸着剤粒子と接触させて、アンモニア増加した吸着剤粒子とアンモニア含有量の減少した精製合成ガスとを得る。精製合成ガスを収着容器9から導管11を介して抜き取り、

さらに開放弁12を介し精製合成ガスを導管13に通過させて目的に適する他の処理にかける。

【0008】充填吸着剤粒子は次のように再生される。先ず最初に弁8を閉鎖してアンモニア含有量の増加した合成ガスと吸着剤粒子との収着容器9内の接触を中断し、さらに弁12を閉鎖してガスが導管13中へ流入するのを防止する。その後、導管16における弁15を開放して、合成ガスとしての再生ガスを収着容器9に供給する。収着容器9における充填吸着剤粒子を再生ガスと接触させて、再生された吸着剤粒子と脱着アンモニアを含有する再生オフガスとを得る。この再生オフガスを開放弁19を介し導管20中に移送し、これをガス化反応器2中へ導入する。再生が完了した後、弁15および弁19を閉鎖すると共に弁8および弁12を開放させて、アンモニア含有量の増加した合成ガスを収着容器9にて再生吸着剤粒子と接触させる。再生ガスにおける窒素化合物の濃度は、再生に際しアンモニアが充填吸着剤粒子から脱着するようにすべきである。

【0009】次に図1の吸着部分の代案流れ図を示す図2を参照し、吸着部分は2個の収着容器29および29'からなり、それぞれ吸着剤粒子を満たす。2個の吸着容器の使用は連続循環操作を可能にし、各サイクルは第1収着容器29での吸着と同時に第2収着容器29'での吸着剤粒子の再生、次いで第2収着容器29'での吸着と同時に第1収着容器29での吸着剤粒子の再生からなっている。通常の操作に際し、合成ガスがガス化反応器2にて生成され、シアン化水素を反応器5内で加水分解してアンモニア含有量の増加した合成ガスを図1を参照して説明したように得る。アンモニア含有量の増加した合成ガスを導管7により開放弁28を介して第1収着容器29に供給し、ここで吸着剤粒子と接触させてアンモニア充填吸着剤粒子と処理合成ガスとを得る。処理合成ガスを開放弁32および導管13を介して第1収着容器29から抜き取り、第2収着容器29'における吸着剤粒子を導管13から導管16'を介し開放弁35'により供給される再生ガスと接触させて、再生吸着剤粒子とアンモニアリッチな再生オフガスとを得る。再生オフガスを開放弁39'および導管20を介しガス化反応器へ供給する。弁28'および弁32'と弁35および弁39とを閉鎖する。弁15'は導管16'中の再生ガスの流速を制御する。

【0010】第2収着容器29'における吸着剤粒子の再生が完了すると共に第1収着容器29における吸着剤粒子が所定レベルまで充填された後、第1収着容器29における吸着剤粒子を再生すると共に第2収着容器29'を用いてアンモニアを除去する。この目的で、弁28および弁32と弁35'および弁39'とを閉鎖して、アンモニア含有量の増加した合成ガスと吸着剤粒子との第1収着容器29における接触を中断すると共に、第2収着容器29'における吸着剤粒子と再生ガスとの接触も

5

6

中断する。次いでアンモニア含有量の増加した合成ガスを導管7により開放弁28'を介して第2収着容器29'に供給し、ここで吸着剤粒子と接触させてアンモニア充填吸着剤と処理合成ガスとを得る。処理合成ガスを第2収着容器29'から開放弁32'および導管13を介して抜取る。第1収着容器29における吸着剤粒子を導管16および開放弁35を介して供給された再生ガスと接触させて再生吸着剤とアンモニアリッチな再生オフガスとを得る。この再生オフガスを開放弁39および導管20を介してガス化反応器へ供給する。

【0011】第1収着容器29における吸着剤粒子の再生が完了すると共に第2収着容器29'における吸着剤粒子が所定レベルまで充填された後、第2収着容器29'における吸着剤粒子を再生すると共に第1収着容器29を用いてアンモニアを除去する。この目的で弁28'および32'と弁35および39とも閉鎖して、アンモニア含有量の増加した合成ガスと10吸着剤粒子との第2収着容器29'における接触を中断すると共に、第1収着容器29における吸着剤粒子と再生ガスとの接触も中断する。さらにアンモニアは反応器5から流出するアンモニア含有量の増加した合成ガスから液体および再生可能な吸着剤としての収着材（たとえば水）を用いて除去することもできる。上記吸着に対するこの代案の流れ図を図3に示す。アンモニア含有量の増加した反応器（図1における5）からの合成ガスを導管7を介して吸収装置41としての収着容器に移送する。この吸収装置41にて、導管43を介し吸収装置41に供給された再生可能なリーン吸着剤と向流接触させる。精製合成ガスは導管13を介し吸収装置41から流出する。充填吸着剤は導管45を介し吸収剤装置41から流出し、これを再生器48に移送し、ここで充填吸着剤を導管49により供給された再生ガスでストリッピングすることによ

り再生し、適する再生ガスは水蒸気である。アンモニアが除去された再生オフガスを導管50を介して抜取り、ガス化反応器（図1における2）へ移送すると共に、再生吸着剤を導管43を介し吸収装置41へ供給する。

【0012】他面において、本発明は加水分解触媒の再生にも関する。時間と共に反応器5（図1参照）における加水分解触媒の活性が低下し、したがってこの加水分解触媒を再生せねばならない。加水分解触媒の再生は、この加水分解触媒を含有する反応器5への水の存在下における合成ガスの供給を中断すると共に加水分解触媒を窒素化合物を含まないガスと接触させることにより行われる。連続操作には2個の触媒反応器を設け、その一方をシアン化水素の加水分解に用いると共に他方を再生する。窒素化合物を含まないガスは好ましくは精製ガスのスリップ流であり、再生からのオフガスはガス化反応器へ供給することができる。結論として、本発明は窒素化合物を加水分解すると共に加水分解後に得られたガス流からアンモニアを除去することによる合成ガスから窒素化合物を除去するための簡単な方法を提供する。以上の説明から、本発明の種々の改変も可能であることが当業者には明らかであろう。これら改変も本発明の範囲内である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の工程流れ図。

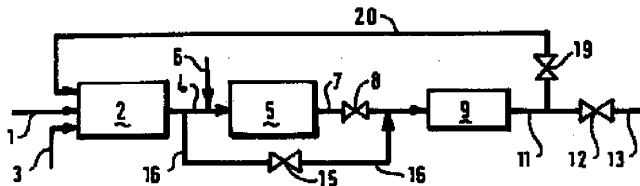
【図2】 本発明による方法の吸着部分の代案流れ図。

【図3】 代案吸着法の流れ図。

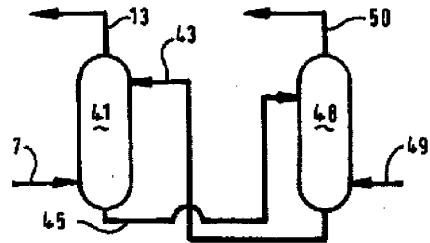
【符号の説明】

- 1 導管
- 2 ガス化反応器
- 5 反応器
- 9 収着容器

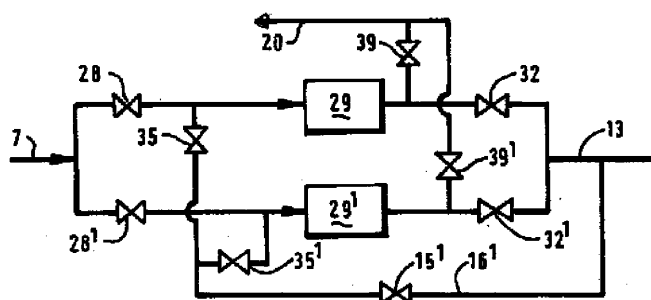
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(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 1 0 L 3/10				

(72)発明者 フランシスカス・ゴンドウルフス・アント  
 ニウス・ウアン・デン・ベルグ  
 オランダ国 1031 シー・エム アムステ  
 ルダム、バトホイスウエヒ 3

(72)発明者 アルベルト・ウアン・デル・シエール  
 オランダ国 1031 シー・エム アムステ  
 ルダム、バトホイスウエヒ 3