

⑱ 公開特許公報 (A)

平1-131298

⑤Int.Cl. ⁴ C 10 J 3/72 B 01 D 53/14 // B 01 D 53/34	識別記号 121	序内整理番号 7433-4H A-8516-4D B-8014-4D審査請求 未請求 請求項の数 6 (全26頁)	④公開 平成1年(1989)5月24日
---	-------------	--	---------------------

⑮発明の名称 合成ガスの製造方法

⑯特 願 昭63-207477

⑰出 願 昭63(1988)8月23日

優先権主張 ⑲1987年8月28日⑳米国(U S)⑪090822

㉑発明者 ミトリ・サリム・ナジ
ヤール アメリカ合衆国 12533 ニューヨーク州・ホープウェル
ジャンクション・カントリー クラブ ロード・ロード
9・ボックス 49・(番地なし)

㉒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・ワッピンジヤ
ー フォールス・トンプソン テラス・5

㉓出願人 テキサコ・デベロップ
メント・コーポレーション アメリカ合衆国 10650 ニューヨーク州・ホワイト プ
レイズ・ウエストチエスター アヴェニュウ・2000

㉔代理人 弁理士 山川 政樹 外2名
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

合成ガスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1)

(a) ガス発生機の自由流動耐火性内張り第1反応区域において約1900°F - 2900°Fの範囲の自発温度、約2 - 250気圧の範囲の圧力で硫黄含有重液炭化水素燃料及び/または硫黄含有固体炭素燃料を遊離酸素含有ガスと部分酸化により反応させてH₂O, N₂, CH₄, NH₃, Aから成る部類から選ばれる少なくとも1種の気体及びH₂, CO, CO₂, H₂S, COSから成り、微粒子炭素及びスラグから成る同伴物質を含有する熱い合成ガス流、熱い還元ガス流、熱い燃料ガスを生成し；

(b) 前記工程(a)からの熱いガス流の少なくとも1部を鉄含有及び/またはカルシウム含有添加物と混合し前記硫黄含有燃料の第2部分を加えてあるいは加えないで第2反応区域の遮るものない中央通路を通過させ；

(c) 前記第1反応区域の温度より低い温度の前記第2反応区域において、(i) H₂O及び/またはCO₂を炭素と反応させ追加のH₂ + 炭素酸化物を生成し；次に(ii)前記ガス流中で前記鉄含有及び/またはカルシウム含有添加物を硫黄含有ガスと反応させて酸素硫化鉄及び/または硫化カルシウムから成る微粒子物質を生成し；前記第2反応区域において前記新たに生成された微粒子物質の1部及び/または前記鉄含有及び/またはカルシウム含有添加物を融解スラグ及び/または灰と結合させて灰融解温度及び粘度の低下したスラグまたは灰軟化温度の上昇したフライアッシュを生成し；

(d) 前記第2反応区域から硫黄含有ガスの量の減少した合成ガス、還元ガスまたは燃料ガスの部分冷却流を排出することから成ることを特徴とする脱硫合成ガス、脱硫燃料ガス、または脱硫還元ガスの連続的製造方法。

(2)

(a) ガス発生機の自由流動耐火性内張り反応区域において約1900°F - 2900°Fの範囲の反応区

域で生成されたスラグの灰融解温度以上の自発温度、約2-250気圧の範囲の圧力、温度調節剤の存在下で硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料を遊離酸素含有ガスと部分酸化により反応させて H_2O , N_2 , CH_4 , NH_3 , Aから成る部類から選ばれる少なくとも1種の気体及び H_2 , CO , CO_2 , H_2S , COS から成り、微粒子炭素及びスラグから成る同伴物質を含有する熱い合成ガス流、熱い還元ガス流、または熱い燃料ガスを生成し；

(b) 前記工程(a)からの熱いガス流の少なくとも1部を鉄含有添加物と混合して輻射冷却機の遮るものない中央通路を通過させるが、前記輻射冷却機において供給燃料に含まれるスラグと灰の合計1に対して鉄含有添加物の重量比は約0.5-10.0の範囲であり、前記鉄含有添加物は輻射冷却機の入口及び／またはその内部の1個所以上の場所で前記工程(a)からの熱いガス流へ導入され；

(c) 前記輻射冷却機において前記鉄含有添加物と前記ガス流に含まれる硫黄含有ガスと反応させて

温度、約2-250気圧の範囲の圧力、温度調節剤の存在下で硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料の第1部分を遊離酸素含有ガスと部分酸化により反応させて H_2O , N_2 , CH_4 , NH_3 , Aから成る部類から選ばれる少なくとも1種の気体、及び H_2 , CO , CO_2 , H_2S , COS から成り、微粒子炭素、もしあれば未反応の燃料及びスラグから成る同伴物質を含有する熱い合成ガス流、熱い還元ガス流、または熱い燃料ガス流を生成し；

(b) 前記工程(a)からの熱いガス流の少なくとも1部を前記燃料及び鉄含有添加物の第2部分と混合して第2の遮るものない自由流動耐火性内張り反応区域を通過させ、第2反応区域の硫黄の原子数の約1.1-1.8倍と灰に含まれるケイ素の原子数の約0.3-1.2倍とを合計した量に相当する鉄の原子を供給するように充分に鉄含有添加物が第2反応区域に導入され、第2反応区域の炭素に対する H_2O 及び／または CO_2 のモル比が約0.7-2.5の範囲であり；

酸素硫化鉄から成る微粒子物質を生成し、前記輻射冷却区域で前記新たに生成された微粒子物質及び／または鉄含有添加物の1部を融解スラグ及び／または灰と結合させて灰融解温度及び粘度の低下したスラグを生成し、同時に前記ガス流の温度を冷媒と間接的熱交換することにより約1900°F-2800°Fの範囲の導入温度から約1000°F-1600°Fの範囲の排出温度まで下げ；

(d) 前記輻射冷却機から部分的に冷却した合成ガス流、還元ガス流または燃料ガス流及びスラグを排出するが、前記工程(b)において前記鉄含有添加物を導入しないで得られたガス流と比べると前記部分的に冷却したガス流は硫黄含有ガスの含有量が減少し、 H_2 +炭素酸化物及び酸素硫化鉄微粒子物質の量が増加することから成ることを特徴とする脱硫合成ガス、脱硫燃料ガスまたは脱硫還元ガスの連続的製造方法。

(3)

(a) ガス発生機の第1自由流動耐火性内張り反応区域において約1900°F-2900°Fの範囲の自発

(c) 前記硫黄含有燃料の第2部分を脱硫し、前記第2反応区域において第1反応区域の温度より低い温度、遊離酸素含有ガスを追加しないで、(i) H_2O 及び／または CO_2 を前記第2部分の微粒子炭素を有する燃料と前記第1部分の燃料の未反応部分からの炭素と反応させて追加の H_2 と炭素酸化物を生成し、(ii)前記鉄含有添加物を前記工程(a)及び(b)で得られたガス流中の硫黄含有ガスと反応させて酸素硫化鉄から成る微粒子物質を生成し；前記第2反応区域において前記新たに生成された微粒子物質及び／または鉄含有添加物の1部をスラグ及び／または灰と結合させて灰軟化温度及び粘度の低下したスラグを生成し；

(d) 前記第2反応区域から合成ガス流、還元ガス流、または燃料ガス流及びスラグを排出するが、前記工程(b)で前記鉄含有添加物を導入しないで得られたガス流に比べて、第2反応区域から排出されたガス流では硫黄含有ガスの量が減少し H_2 +炭素酸化物及び酸素硫化鉄微粒子物質の量が増加することから成ることを特徴とする脱硫合成ガス、

脱硫燃料ガスまたは脱硫還元ガスの連続的製造方法。

(4)

(a) ガス発生機の第1自由流動耐火性内張り反応区域において約1900°F - 2900°Fの範囲の自発温度、前記第1反応区域及び下流の第2反応区域のガス相に約 10^{-12} 気圧以下の分圧を有する平衡酸素濃度が供給されるような約2 - 250気圧の範囲の圧力で、約0.2 - 8.0重量%の硫黄を含有する硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料の第1部分を一定量の遊離酸素含有ガス及び温度調節剤と部分酸化により反応させ、前記第1反応区域のO/Cの原子比が約0.3 - 1.1の範囲であり、固体炭素燃料ともしあれば液体炭化水素物質との合計に対する水の重量比が約0.3 - 0.70の範囲であり、前記硫黄含有燃料中の炭素の約70 - 98重量%が炭素酸化物に転換されることによりH₂O, N₂, CH₄, Aから成る部類から選ばれる少なくとも1種の気体、H₂, CO, CO₂, H₂S, COS、微粒子炭素から

成る同伴物質、もしあれば未反応の燃料、融解スラグから成る生製造ガス混合物を含む熱いガス流を生成し；温度は燃料中の灰の軟化する温度以上であり、第1反応区域の燃料中の硫黄の少なくとも90重量%が硫黄含有ガスへ転換され：

(b) 前記工程(a)からの熱いガス流の少なくとも1部を前記硫黄含有燃料の第2部分及びカルシウム含有添加物と混合して第2の遡るものない自由流動耐火性内張り反応区域を通過させ、第2反応区域の硫黄原子数の約0.95 - 1.8倍と灰に含まれるケイ素原子数の約0.1 - 0.2倍の合計量に相当する量のカルシウム原子を供給するよう充分にカルシウム含有添加物を第2反応区域に導入し、第2反応区域の炭素に対するH₂O及び／またはCO₂のモル比が約0.7 - 2.5の範囲であり；

(c) 前記第2部分の硫黄含有燃料を脱硫し、前記第2反応区域において遊離酸素含有ガスを追加せずに前記第1反応区域の温度以下で灰軟化温度以下の温度で、(i) H₂O及び／またはCO₂を前記第2部分の燃料からの炭素ともしあれば前記第1

部分の燃料の未反応部分からの炭素と反応させて追加のH₂及び炭素酸化物を生成し、(ii)前記カルシウム含有添加物を前記工程(a)及び(b)で得られたガス流中の硫黄含有ガスと反応させて硫化カルシウムから成る微粒子物質を生成し、前記第2反応区域において前記新たに生成された微粒子物質及び／またはカルシウム含有添加物の1部とスラグ及び／または灰と結合させて灰軟化温度の上昇したフライアッシュを生成し：

(d) 前記第2反応区域から同伴フライアッシュを含有する合成ガス流、還元ガス流、または燃料ガス流を排出するが、前記工程(b)において前記カルシウム含有添加物を導入しないで得られたガス流に比べて、第2反応区域から排出されるガス流では硫黄含有ガスの量が減少しH₂ + 炭素酸化物及び硫化カルシウム含有微粒子物質の量が増加することから成ることを特徴とする脱硫合成ガス、脱硫燃料ガスまたは脱硫還元ガスの連続的製造方法。

(5)

(a) 灰に最小量の5.0重量%のバナジウム、最小

量の2.0重量%のニッケル及びケイ素が含有される硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料の第1部分をその燃料原料中のケイ素含有量が350ppm以下の場合には鉄含有添加物から成る添加物Aと、あるいは、その燃料原料中のケイ素含有量が約400ppm以上の場合には鉄及びカルシウム含有添加物から成る添加物Bと混合し；ガス発生機の第1自由流動耐火性内張り反応区域において約1900°F - 2900°Fの範囲の第1反応区域の灰の軟化温度以上の自発温度、約2 - 250気圧の範囲の圧力、温度調節剤の存在下で、前記混合物を遊離酸素含有ガスと部分酸化により反応させてH₂O, H₂, CH₄, NH₃, Aから成る部類から選ばれる少なくとも1種の気体、H₂, CO, CO₂, H₂S, COS及び微粒子炭素、未反応燃料（もしあれば）、スラグから成る同伴物質を含有する熱い合成ガス流、熱い還元ガス流、または熱い燃料ガス流を生成するが、添加物Aが使用される場合には鉄原子を、または、添加物Bが使用される場合には鉄とカルシウムの原子を、

第1反応区域の硫黄原子数の約1.0-1.8倍と第1反応区域の灰に含まれるケイ素原子数の約0.3-1.2倍とを合計した量に相当する量になるよう(6)充分な量の添加物AまたはBが第1反応区域に導入され;

(b) 前記工程(a)からの熱いガス流の少なくとも1部を前記硫黄含有重液炭化水素燃料及び/または硫黄含有固体炭素燃料の第2部分及び前記燃料原料のケイ素含有量が350 ppm以下の場合には鉄含有添加物から成る添加物A、あるいはケイ素含有量が約400 ppm以上の場合には鉄含有及びカルシウム含有添加物から成る添加物Bと混合して第2の遮るものない自由流動耐火性内張り反応区域を通過させるが、添加物Aが使用される場合には鉄原子を、添加物Bが使用される場合には鉄とカルシウムの原子をその量が硫黄含有燃料の第2部分の硫黄原子数と第2反応区域の硫黄含有ガスの硫黄原子数の合計の約1.0-1.8倍と前記硫黄含有燃料第2部からの灰に含まれるケイ素原子数の約0.3-1.2倍とを合計した量になるように

充分な量の添加物AまたはBが第2反応区域へ導入され、第2反応区域の炭素に対するH₂O及び/またはCO₂のモル比は約0.7-2.5の範囲であり；第1及び第2反応区域の灰1に対する添加物AまたはBの重量比は約1.0-10.0の範囲であり、バナジウム1重量部に対して添加物Aの場合は少なくとも10重量部の鉄が含有され、または添加物Bの場合は少なくとも10重量部の鉄とカルシウムが含有される；

(c) 前記第2反応区域において前記第2部分の硫黄含有燃料を脱硫し；前記第2反応区域において遊離酸素含有ガスを追加しないで約1000°F-2850°Fの範囲の温度で、(i) H₂O及び/またはCO₂を前記第2部分の燃料、微粒子炭素、もしあれば未反応燃料からの炭素と反応させて追加のH₂と炭素酸化物、同伴融解スラグを生成し、(ii)前記添加物AまたはBを前記工程(a)と(b)で得たガス流中の硫黄含有ガスと反応させて酸素硫化鉄から成る微粒子物質及び添加物Bで硫化カルシウムを生成し；前記第2反応区域において添加物Aが

使用される場合は前記鉄含有添加物が供給原料からの前記ニッケル及び硫黄の少なくとも1部と結合し、第2反応区域から少なくとも1部のバナジウム含有酸化物ラス及びスピネル及び他の灰構成成分及び耐火物を集め移動させる液相洗浄剤を生成し；添加物Bが使用される場合は前記鉄及びカルシウム含有添加物の別個の部分が、(I)前記ニッケル、カルシウム、硫黄の1部と結合して1部のバナジウム含有酸化物ラス及びスピネル及び他の灰構成成分及び耐火物を集め移動させる液相洗浄剤を生成し；(II)1部の前記ニッケル、カルシウム及びケイ素と結合して前記バナジウム含有酸化物ラス及びスピネル及び他の灰構成成分の残りの部分のほとんど全てを溶解して融解スラグを生成する液相酸化物・ケイ酸塩相を生成し；

(d) 前記第2反応区域から合成ガス流、還元ガス流または燃料ガス流及びスラグを排出するが、工程(a)及び(b)において前記添加物AまたはBを導入しないで得られた製造ガス流と比べて、当該工程(d)で排出されるガス流では硫黄含有ガスの量が減

少し、H₂+炭素酸化物及び酸素硫化鉄と硫化カルシウムの微粒子物質の量が増加することから成ることを特徴とする脱硫合成ガス、脱硫燃料ガスまたは脱硫還元ガスの連続的製造方法。

(6)

(a) 灰に最小量の5.0重量%のバナジウム、最小量の2.0重量%のニッケル及びケイ素が含有される硫黄含有重液炭化水素燃料及び/または硫黄含有固体炭素燃料の第1部分をその燃料原料中のケイ素含有量が350 ppm以下の場合には鉄含有添加物から成る添加物Aと、あるいは、その燃料原料中のケイ素含有量が約400 ppm以上の場合には鉄及びカルシウム含有添加物から成る添加物Bと混合し；ガス発生機の第1自由流動耐火性内張り反応区域において約1900°F-2900°Fの範囲の第1反応区域の灰の軟化温度以上の自発温度、約2-250気圧の範囲の圧力、温度調節剤の存在下で、前記混合物を遊離酸素含有ガスと部分酸化により反応させてH₂O、N₂、CH₄、NH₃、Aから成る部類から選ばれる少なくとも1種の気体及

び H_2 , CO , CO_2 , H_2S , COS から成り、微粒子炭素、もしあれば未反応の燃料及びスラグから成る同伴物質を含有する熱い合成ガス流、熱い還元ガス流、または熱い燃料ガス流を生成するが、添加物 A が使用される場合には鉄原子を、または、添加物 B が使用される場合には鉄とカルシウムの原子を第 1 反応区域の硫黄の原子数の約 1.0~1.8 倍と第 2 反応区域の灰に含まれるケイ素の原子数の約 0.3~1.2 倍とを合計した量に相当する量になるよう充分な量の添加物 A または B が第 1 反応区域へ導入され；バナジウム 1 重量部に対して添加物 A の場合は少なくとも 10 重量部の鉄が含有され、または添加物 B の場合は少なくとも 10 重量部の鉄とカルシウムが含有される；

(b) 前記工程(a)からの熱ガス流の少なくとも一部を、前記硫黄含有重液炭化水素燃料および／または硫黄含有固体炭素燃料の第 2 の部分およびカルシウム含有添加剤と混合して、第 2 自由流動耐火性内張り反応区域を通過させ；ここで充分なカルシウム含有添加剤を第 2 反応区域内に導入して、

イアツシユを生成し；

(d) 前記第 2 反応区域から合成ガス流、還元ガス流または燃料ガス流を同伴フライアツシユと共に排出するが、前記工程(b)において前記カルシウム含有添加物を導入しないで生成されたガス流と比べて第 2 反応区域から排出されたガス流では硫黄含有ガスの量が減少し、 H_2 + 炭素酸化物及び硫化カルシウム含有微粒子物質の量が増加することから成ることを特徴とする脱硫合成ガス、脱硫燃料ガスまたは脱硫還元ガスの連続的製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硫黄含有液体炭化水素燃料または硫黄含有固体炭素質燃料のスラリーのガス化に関する。さらに具体的に、本発明は耐火物で内張りした自由流動ガス発生機で製造された生放出合成ガス流から硫黄含有ガスを除去することに関する。

石油の供給が次第に減少するにつれて、アメリカのエネルギーの必要性に備え、アメリカで最も豊富な化石燃料である硫黄含有重液炭化水素燃料および／または硫黄含有石炭が益々重要な役割を果

第 2 反応区域内の硫黄原子の約 0.95~1.8 倍および硫黄含有燃料の前記第 2 の部分から生じる灰分中のケイ素原子の約 0.1~0.2 倍の量のカルシウム原子を供給し、そして第 2 反応区域内での H_2O および／または CO_2 対炭素のモル比は約 0.7~2.5.0 の範囲内にあり、かつ、カルシウム含有添加剤対第 2 反応区域内灰分の重量比は約 1.0~100 对 1.0 の範囲内にある；

(c) 前記第 2 部分の硫黄含有燃料を揮発させ、前記第 2 反応区域において遊離酸素含有ガスを追加せずに、前記第 1 反応区域の温度以下で灰の軟化温度以下の温度で、(i) H_2O 及び／または CO_2 を前記第 2 部分の燃料からの炭素と反応させて追加の H_2 と炭素酸化物を生成し、(ii) 前記カルシウム含有添加物を前記工程(a)及び(b)で得られたガス流中の硫黄含有ガスと反応させて硫化カルシウムから成る微粒子物質を生成し、前記第 2 反応区域において前記新たに生成された微粒子物質及び／またはカルシウム含有添加物の 1 部をスラグ及び／または灰と結合させて灰軟化温度の低下したフ

すようになるだろう。石炭の 1 トンは原油 3~4 バレルに等しいエネルギーを含んでいる。従つて、将来、これらの硫黄含有の比較的安い費用の燃料から液体及びガス燃料を分別することが益々必要となつてくるだろう。このような硫黄含有物質から製造された合成ガス、還元ガス、燃料ガスは比較的高い、例えば、約 0.1~2.0 モル% の H_2S 及び COS を含有する。部分酸化ガス化法で生成されるような合成ガス中に存在する硫黄の大部分を高温で除去することが望ましいことは広く認められている。特に、高温で合成ガスから硫黄を除去すると、例えば、セレクソルまたはレクチソル法などで低濃酸性ガス湿式洗浄のため製造ガスを高い費用をかけて冷却する必要が省けるので、複合循環熱効率を改良できる。合成ガスをガスターインの燃料として燃焼させる場合、最後の痕跡量の硫黄を除去する必要はない。高温(約 1000°F)脱硫法などでエネルギーの節約をすることは、硫黄の含有量が極めて低い燃料ガスを得ることよりも重要なことである。本発明によつて製造される

ガスはガス燃料としてまたは液体燃料の触媒合成分原料としてさらに加工及び／または精製してもあるいはしなくても使用される。

合成ガス、燃料ガス、還元ガスは周知のガス化法により石炭から製造される。例えば、同時譲渡された米国特許 3,544,291 及び 4,289,502 は各々石炭のスラリー部分酸化法及び固体炭素質燃料の部分酸化による清浄な冷却合成ガス製造装置に関する。

スラグを生じるガス化機の合成ガス冷却機に灰が沈殿する問題はエレクトリック・パワー調査研究所 (Electric Power Research Institute) AP-3806 に報告されている。

本発明の目的は冷却区域の金属の表面にスラグが蓄積して操業を中止することなく部分酸化ガス発生機の長期操業を可能にする当該技術の改良を提供することである。別の目的は耐火物で内張りした自由流動ガス発生機で製造された生放出合成ガス流から硫黄含有ガス及びスラグを除去することである。

順流式反応区域へ導入するために液体または気体担体を使用する。放出ガス流はまず約 1900 フ - 2900 フの範囲の反応区域に生成されたスラグの灰融解温度以上の温度、約 2 - 250 気圧の範囲の圧力で自由流動非触媒性耐火物で内張りしたガス発生機において硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素質燃料を部分酸化して製造される。該液体担体が液体炭化水素燃料である場合に例えれば H₂O などの温度調節剤を使用してもよい。

部分酸化ガス発生機は反応区域へ供給された燃料中の約 75 - 95 wt% または 85 - 99 wt% の炭素を炭素酸化物へ変えるように操作される。ガス発生機を出た熱い放出ガス流は H₂, CO, CO₂, H₂S, COS 及び少なくとも 1 個の H₂O, N₂, CH₄, NH₃, A から成る部類から選ばれた気体から成る。さらに、反応区域を出た熱い放出ガス流には例えれば残留している不変化の燃料及び／またはススなどの微粒子炭素及び例えれば固体炭素質燃料の反応部分から出た溶解したスラグなど

本発明は例えれば同時譲渡の米国特許 4,668,428 に記載されているような鉄及びカルシウム含有添加物をガス化機へ供給する燃料原料と混合する单一工程の方法より優れている。なぜならば、鉄またはカルシウムの用賃が低いと本発明の輻射冷却機または第二反応区域の低温ではさらに硫黄を含有してしまうからである。さらに、硫黄除去反応によつて生じた熱エネルギーは輻射冷却機に回収されてもよい。例えれば、米国特許 2,801,158 ; 2,961,310 ; 3,988,123 ; 4,436,531 ; 4,647,294 に記載されているように、2 工程順流式及び逆流式ガス化法が当該技術分野で知られている。しかし、これらの方法は製造ガスをそのまま脱硫したりあるいは低沸点のスラグを製造したりするのに使用できない。

本発明の一態様は硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素質燃料を遊離酸素含有ガスで非触媒性部分酸化することにより合成ガス流、燃料ガス流または還元ガス流を連続的に製造する方法を提供する。固体燃料をガス発生機の

燃料の不燃性無機灰部分が含まれている。

ガス発生機の反応区域を出た熱い放出ガス流の少なくとも 1 部分、例えれば、約 20 - 100 容量 % は含有されている微粒子及び／またはスラグを除去してまたは除去しないまま、鉄含有添加物と混合して自由流出輻射冷却機の中央にあるさえぎるものがない垂直な通路を通過する。熱い放出ガス流の残部があれば、ここに参考のために挙げる同時譲渡の米国特許 4,328,006 に示されているような急冷タンクで冷却される。鉄含有添加物は輻射冷却機の入口及び／または 1 個以上の場所から熱い放出ガス流へ導入される。熱い放出ガス流へ充分に鉄含有添加物を導入し、供給燃料中の硫黄 + 灰の量 1 に対して鉄含有添加物の重量比が約 0.5 - 1.0 となるように輻射冷却機へ供給する。

冷却水が通つている管状壁を構成するパイプまたはコイルは通過する熱い放出ガス流の温度を下げるために使用する輻射冷却機の内壁に並べられている。熱い放出ガス流は約 1900 フから 2800 フの範囲の温度で輻射冷却機に入り、約 1000 フ

から 1600°F の範囲、例えば、1500°F の温度で出る。冷却は非接触間接的な熱交換により行われる。

放出ガス流が輻射冷却機の何も遮るものない中央通路を通過するにつれ、放出ガス流中の硫黄含有ガス (H_2S 及び COS) の少なくとも一部、例えば、50-100 重量%、好ましくは、全部が鉄含有添加物と反応して、酸素硫化鉄から成る微粒子物質を生成する。鉄含有添加化合物から実質的に新しい元素の鉄は生成されない。さらに、この新しく生成された微粒子物質及び鉄含有添加物の一部、例えば、約 5-20 wt% は輻射ガス冷却機を通過する熱い生ガス流の中のスラグ及び／または灰と結合して、鉄含有添加物を添加しない場合に比べて、灰の融解温度や粘度の低いスラグを生成する。これによつて放出ガス流からスラグの重力分離が容易に行われる。酸素硫化鉄の残りは放出ガス流に乗つて輻射冷却機を出る。微粒子物質は從来の気体-固体分離法によつて放出ガス流から分離され、供給燃料と混合して部分酸化ガス発

化する。第 2 工程は、第 2 反応区域 R_2 で次の通り行われる：(1)前記硫黄含有燃料の第 2 の部分を揮発させ、(2)硫黄含有燃料の第 2 の部分からの炭素と硫黄含有燃料の前記第 1 の部分の未反応部分からの炭素を鉄またはカルシウム含有添加物の存在下で H_2O 及び／または CO_2 と反応させて反応速度を速めて H_2 と酸化炭素を生成し、(3)硫黄含有ガスの前記第 2 の部分の硫黄を酸素硫化鉄または硫化カルシウムへ変える。反応区域 R_2 の温度は R_1 の温度より低い。

R_1 の温度は R_1 の灰を柔かくする温度であるのが好ましい。同時に第 2 工程では、酸素硫化鉄がスラグと反応して、融点の低いスラグを生成する。このスラグは例えば重力によつて製造ガスから容易に分離される。さらに、第 2 反応区域において、鉄含有添加物の存在下で炭素及び H_2O 及び／または CO_2 を触媒反応させて炭素交換を増加させる。

さもなければ、反応区域 R_1 の温度は R_1 の灰を柔かくする温度以上にしてスラグを融解すると

生機反応区域へ再循環される。さもなければ、この新たに生成された微粒子物質は焙焼されて酸化鉄と硫黄含有ガス、例えば、 SO_2 を生成する。酸化鉄は鉄含有添加物の一部として輻射冷却機へ再循環され、そして／または供給燃料と混合して部分酸化反応区域へ導入されて灰の除去を容易にする。 SO_2 は有益な副生成物として回収される。部分酸化反応区域及び輻射冷却機で進行する発熱反応からの熱い放出ガス流のかなりの熱の部分は輻射冷却区域の管壁中を流れる冷却水と間接的熱交換することにより回収される。これによつて副生成物流が生成される。さらに、脱硫製造ガスが高温での使用に供するために得られるので、費用のかかる再加熱を省くことができる。

本発明の別の態様は合成ガス流、燃料ガス流または還元ガス流をその場で脱硫するための改良 2 工程連続インシット脱硫法を提供する。第一工程では、硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素質燃料の第 1 の部分を遊離酸素含有ガスで第 1 反応区域 R_1 において非触媒性部分酸

同時に、反応区域 R_2 の温度は R_1 の灰及びスラグを柔かくする温度以下にして、フライアッシュを得る。このフライアッシュは液体炭化水素で洗浄して製造ガスから分離される。さらに、第 2 反応区域においてカルシウム含有添加物の存在下で炭素と H_2O 及び／または CO_2 とを触媒反応させて炭素交換を増加させる。

硫黄含有燃料供給原料を 2 分する。燃料の供給原料の合計の約 50-100 wt%，例えば、約 70-95 重量% を第 1 反応区域でガス化する。燃料供給原料の残部を第 1 反応区域で未反応だった燃料供給原料の部分と共に第 2 反応区域でガス化する。

第 1 順流式または逆流式で遮るものない耐火性内張り垂直円筒形反応区域ガス発生機へ燃料を導入するためには液体または気体担体を使用する。硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料を自由流動ガス発生機中の第 1 反応区域において約 1900°F-2900°F の範囲の第 1 反応区域に形成されたスラグの灰を融解する温度

以上の温度、約2-250気圧の範囲の圧力で部分酸化することにより放出ガス流を生成する。燃料の担体が液体炭化水素燃料である場合に例えればH₂Oなどの温度調節剤が使用できる。

第1反応区域に入る燃料供給原料中の約8.5から9.9重量%または7.5から9.5重量%の炭素を酸化炭素へ変えるように部分酸化ガス発生機を操作する。ガス発生機を出た熱い放出ガス流はH₂O, N₂, CH₄, NH₃, Aから成る部類中の少なくとも1種類の気体とH₂, CO, CO₂, H₂S, COSから成る。さらに、第1反応区域を出た熱いガス流中には、例えば残留している未反応燃料及び/またはススなどの微粒子炭素及び例えれば液体炭化水素または固体炭素燃料の反応部分から出たスラグなど燃料の不燃焼無機灰分が含有されている。

ガス発生機の第1反応区域を出た熱い放出ガス流の少なくとも一部、例えば、20-100容量%は含まれている微粒子物質及び/またはスラグの一部を除去してまたは除去せずに順流式または逆流式の遮るものない耐火性内張り垂直円筒形

さもなければ、第2反応区域R₂に存在する硫黄原子の約0.95-1.8倍と第2反応区域R₂に存在する灰分中のケイ素原子の約0.1-0.2倍とを合計した量のカルシウム原子を第2反応区域R₂に供給するように熱い放出ガス流へ充分にカルシウム含有添加物を導入する。

さらに、第2反応区域の炭素と第2反応区域R₂へ入る熱い生放出ガス流に含まれる未反応燃料と微粒子物質中の炭素とを合計した量に対するH₂O及び/またはCO₂のモル比が約0.7-2.5.0の範囲、例えは、約1.0-2.0である。

熱い放出ガス流は約1900°F-2850°Fの範囲の温度で第2反応区域R₂へ入り、約1000°Fから2200°Fの範囲、例えは、1500°Fの温度で出る。冷却は燃料を揮発させたり、液体担体を蒸発させたり、炭素をH₂O及び/またはCO₂と発熱反応させたりして行われる。R₂の平均温度はR₁の温度より低い。

放出ガス流は第2反応区域の遮るものない中央通路を通過するにつれて、放出ガス流中の硫黄

室から成る第2反応区域の中央通路を硫黄含有重液炭化水素燃料及び/または硫黄含有固体炭素燃料及び鉄またはカルシウム含有添加物から成る燃料の第2部分と混合して通過する。第2反応区域へは外部から遊離酸素含有ガスを補給しない。第1反応区域からの熱い放出ガス流の残りがあれば、急冷タンクで冷却される。本発明の方法で使用するのに適した第1, 第2反応区域R₁及びR₂に備えるのに適したガス化装置は同時譲渡の米国特許4,248,604; 4,328,006; 4,647,294; 及び米国特許2,961,310にも示されている。これらの特許は参考のためここに示される鉄またはカルシウム含有添加物は第2反応区域R₂の入口及び/または第2反応区域内の1個所以上の場所から熱い放出ガス流へ導入される。

第2反応区域R₂に存在する硫黄原子の約1.1-1.8倍と第2反応区域R₂に存在する灰分中のケイ素原子の約0.3-1.2倍とを合計した量の鉄原子を第2反応区域R₂へ供給するように熱い放出ガス流へ充分に鉄含有添加物を導入する。

含有ガス、例えは、H₂S及びCOSの少なくとも一部、すなわち約5.0-10.0重量%、好ましくは全部が鉄またはカルシウム含有添加物と反応して、酸素硫化鉄または硫化カルシウムから成る微粒子物質を生成する。鉄またはカルシウム含有添加化合物から実質的に何ら新しい鉄元素は生成されない。

この新しく生成された微粒子物質及び鉄含有添加物の一部、例えは、5-20重量%は第2反応区域R₂を通過する熱い生ガス流に含まれるスラグ及び/または灰と結合して、鉄含有添加物を添加しないで生成された灰やスラグと比較して、灰の軟化する温度及び粘度が低いスラグを生成する。これによつて、放出ガス流からのスラグの重力分離が容易になる。酸素硫化鉄の残部は放出ガス流に乗つて第2反応区域を出る。微粒子物質は従来の気体-固体分離法によつて放出ガス流から分離され、供給燃料と混合して部分酸化ガス発生機の反応区域に再循環される。さもなければ、この新たに生成された微粒子物質は焙焼されて酸化鉄及

び硫黄含有ガス、例えば、 SO_2 などを生成する。酸化鉄は鉄含有添加物の一部として第2反応区域へ再循環され、そして／または、供給燃料と混合して部分酸化第1反応区域へ導入され灰の除去を容易にする。 SO_2 は有益な副生成物として回収される。部分酸化反応区域からの熱い放出ガス流の顕熱の一部は第2反応区域を流れる燃料物質及び担体と直接熱交換して回収されると好都合である。さらに、脱硫製造ガスはさらに高温で使用できるので、費用のかかる再加熱は避けられる。

さもなければ、この新たに生成された微粒子物質及びカルシウム含有添加物の一部、例えば、約5-20重量%は第2反応区域R₂を通過する熱い生ガス流に含まれるスラグ及び／または灰と結合して、カルシウム含有添加物を添加しないで生成された灰を軟化する温度より高い軟化温度のフライアッシュを生成する。硫化カルシウムは放出ガス流に含まれる微粒子物質のフライアッシュ部分と共に第2反応区域を出る。微粒子物質は液体炭化水素で洗浄するか、または従来の気体一固体

譲渡の米国特許2,818,326に示されている。ガス発生機は内側に耐熱物を張つた垂直円筒形ステール圧力容器である。供給流を導入するために中央垂直軸に沿つてガス発生機の上部にバーナーが付けられている。適当な環形バーナーは同時譲渡米国特許2,928,460に示されている。

硫黄含有固体炭素燃料としては、例えば無煙炭、歴青炭、亜歴青炭などの石炭；石炭抽來のコークス；亜炭；石炭液化からの残留物；オイルシェール；タール砂；石油コークス；アスファルト；ビツチ；微粒子炭素（スス）；濃縮下水汚泥；及びこれらの混合物が挙げられる。固体炭素燃料の硫黄含有量は約0.2-6.0重量%の範囲である。固体炭素燃料の灰分又は無機分は約0.1-3.0重量%の範囲である。固体炭素燃料からの灰は実質的 $\text{IC}_{\text{Si}}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Ni}, \text{Al}$ の酸化物から成る。固体炭素燃料をすり砕いて、ASTM E11-70ふるい表示基準（SDS）1.40mm選択番号14を100%通過する粒径にする。ポンプで汲み揚げられる固体炭素燃料のスラリーは燃料及びスラリー

分離法によつて放出ガス流から分離される。この新たに生成された微粒子物質を焙焼して酸化カルシウムと硫黄含有ガス、例えば、 SO_2 などを生成する。酸化カルシウムはカルシウム含有添加物の一部として第2反応区域へ再循環され、そして／または供給燃料と混合して部分酸化第1反応区域へ導入され灰の除去を容易にする。 SO_2 は有用な副生成物として回収される。部分酸化反応区域からの熱い放出ガス流の顕熱の一部は第2反応区域を流れる燃料物質、遊離酸素含有ガス及び担体と直接熱交換して回収される。さらに、脱硫化製造ガスはさらに高温で使用できるので、費用のかかる再加熱は避けられる。

本発明は硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または液体または気体担体中の硫黄含有固体炭素燃料から脱硫合成ガス流、脱硫燃料ガス流、または脱硫還元ガス流を連続して製造する方法に関する。熱い放出ガス流は温度を下げずにその場で脱硫する。

代表的な順流式部分酸化合成ガス発生機は同時

化媒体の特性によつて、約25-70重量%、例えば45-68重量%の範囲の固体含有量を有する。スラリー化媒体は水、液体炭化水素、または両方である。

ここで使われている用語の硫黄含有重液炭化水素燃料とは、例えば直留原油、石油蒸留及びクラッキングによる残留物、石油留出物、抜頭原油、全原油、アスファルト、コールタール、石炭油、けつ炭油、タールサンドオイル、及びこれらの混合物などの様々な物質を意味する。重液炭化水素燃料の硫黄及び灰含有量は各々約0.5-5.0重量%、及び100-1000p.p.m.の範囲である。重液炭化水素燃料からの灰は実質的 $\text{IC}_{\text{Fe}, \text{Ni}, \text{V}, \text{Si}}$ の酸化物及びいくつかの硫化物から成る。

ガス発生機の反応区域または2工程法の第1反応区域（及び任意に第2反応区域）の温度を調節するために温度調節剤を使用するかは一般に供給原料の炭素対水素比率及び酸化剤流中の酸素含有量によつて決まる。適当な温度調節剤としては、蒸気、水、 CO_2 に富んだ気体、液体 CO_2 、循環

合成ガス、空気を混合する方法または空気を混合しない方法の順流に使用されるガスター・ビンから出る冷却した清浄な排気の一部、実質的に純粋な酸素を生成するために使用される空気分離ユニットから出る副生成物酸素、及び前記温度調節剤の混合物が挙げられる。水は液体炭化水素燃料及び固体炭化燃料のスラリーと共に担体及び温度調節剤として役立つ。しかし、水蒸気は液体炭化水素燃料及び固体炭化燃料のスラリーと共に温度調節剤として役立つ。一般に、温度調節剤は液体炭化水素燃料と共に、また実質的に純粋な酸素と共に使用される。温度調節剤は固体炭素供給燃料、遊離酸素含有流またはその両方と混合してガス発生機へ導入される。さもなければ、温度調節剤は燃料バーナーの導管によりガス発生機の反応区域、第1反応区域及び／または第2反応区域へ導入される。 H_2O を温度調節剤、スラリー化媒体、またはその両方としてガス発生機の反応区域または第1反応区域及び／または第2反応区域へ導入する場合、固体炭素燃料と液体炭化水素燃料中の固

体炭素がいくらかでもあるとしたらこれに対する水の重量比は約 0.3 - 2.0 の範囲、好ましくは約 0.5 - 1.0 の範囲である。

ここで使われる遊離酸素含有ガスとは、空気、酸素に富んだ空気、すなわち 21 モル%以上の酸素、実質的に純粋な酸素、すなわち、95 モル%以上の酸素を含有する空気である（残部は N_2 及び希ガスである）。遊離酸素含有ガスは約室温から 1200°Fまでの範囲の温度でバーナーに導入される。酸化体中の遊離酸素対供給原料中の炭素の原子比 (O/C 原子/原子) は好ましくは約 0.7 - 1.5、例えば 0.80 - 1.2 の範囲である。2 工程方法では、第1反応区域からの生放出ガス流中に含まれる遊離酸素以外に第2反応区域へ導入される補給遊離酸素は実質的ない。

ガス発生機への供給流中の固体炭化燃料、液体炭化水素燃料（もしあれば）、水または他の温度調節剤、及び酸素の相対的割合は注意深く調節され、部分酸化ガス発生機への供給燃料中の炭素の実質的部分の例えば 75 - 95 重量%，例えば炭

素の 80 - 90 重量%を CO 及び CO_2 などの酸化炭素へ変え、約 1900°F - 2900°F の範囲で、反応区域に形成されたスラグの灰融解温度以上に自発反応区域温度を維持する。硫黄含有固体炭素供給燃料でこの燃料中に含まれる灰は上記反応温度で融解スラグを形成する。融解スラグはフライアッシュよりはるかに容易に熱い放出ガスから分離する。さらに、熱い放出ガスは次の工程に適した温度と圧力で反応区域を出る。反応区域の圧力は約 2 - 250 気圧の範囲である。部分酸化ガス発生機の反応区域の時間は約 0.5 - 10 秒、通常約 1.0 - 5 秒の範囲である。

部分酸化ガス発生機を出る放出ガス流は供給流の量と組成によるが次のモル%組成を有する：
 H_2 : 8.0 - 60.0, CO : 8.0 - 70.0, CO_2 : 1.0 - 50.0, H_2O : 2.0 - 50.0, CH_4 : 0.0 - 2.0, $H_2S + COS$: 0.10 - 2.0, N_2 : 0.0 - 80.0, A : 0.0 - 2.0。次の気体不純物の痕跡量も放出ガス流に含まれる： HCN : 0 - 100 ppm, 例えば約 2 - 20 ppm; $HC\ell$: 0 - 約 20,000, 例えば約

100 - 1000 ppm、放出ガス流には、約 0.5 - 2.0 重量%、例えば 1 - 4 重量%の微粒子炭素（ガス発生機への供給流中の炭素の重量に基づく）が含有され、この微粒子炭素は未反応の灰含有固体炭素供給燃料及び／またはススの残部から成る。石炭またはフライアッシュ中に含有の灰を融解して得られた融解スラグはまた発生機を出たガス流にも含まれる。

1 実施態様において、部分酸化ガス発生機の反応区域を出た約 1900°F - 2900°F の範囲の温度を有する放出ガス流の少なくとも一部、例えば、約 20 - 100 容量%は輻射冷却機の遮るものない中心軸方向の通路を通過する。鉄含有添加物は輻射冷却機の入口及び／または 1 個所以上の場所から熱いガス流へ導入される。輻射冷却機において供給燃料中の硫黄と灰の合計を 1 とすると鉄含有添加物の重量比が 0.5 - 10.0 となるように熱い放出ガス流に充分鉄含有添加物を導入する。ガス発生機からの熱い放出ガス流は順流方向または逆流方向に輻射冷却機を通過する。例えば、こ

ここに参考として引用する米国特許 2,801,158 及び同時譲渡米国特許 3,551,347 に示されているような配置で輻射冷却機を直接ガス発生機の排出口へ連結する。

1 実施態様において、耐火物で内張りした第 1 及び／または第 2 スラグ・残留物分離室はガス発生機の反応区域の排出口と重力で含有物質の一部を分離するための輻射冷却機への入口との間に連結される。例えば、ここに参考として引用する同時譲渡米国特許 4,251,228 を参照せよ。この方法によつて、反応区域を出た放出ガス流中の燃焼残留物の一部は輻射冷却機に入る前に除去される。これは放出ガス流の温度を実質的に下げずに重力によつて及び／または例えばサイクロンまたは衝突分離機など気体一固体分離法によつて行われる。この方法はここに参考として引用する同時譲渡米国特許 4,328,006 及び 4,377,394 に示されている。

本発明方法においては、これまで挙げた引例に示されているような適当な輻射冷却機が使用でき

ダーヘ導入され、次に複数の別々に直立する管を通つて上部ヘッダーへ通過する。水と水蒸気の混合物は上部ヘッダーから除去され、外部の蒸気ドラム缶へ導入され、そこで分離が行われる。この蒸気ドラム缶から除去された飽和蒸気は熱や力を供給するためにこの工程の他の場所で使用される。任意に、この飽和蒸気の少なくとも一部は過熱されてもよい。蒸気ドラムで分離された熱湯は輻射冷却機の底部ヘッダーへ戻される。清浄及び維持のため任意に複数のノズルを管状壁の外側に取り付けてもよい。このノズルによつて、水流、蒸気流または空気流が管状壁に向けられる。従つて、管状壁は水で洗い流され、管状壁に堆積したスラグは水で洗い流されて除去される。1 実施態様において、輻射冷却機の内面及び管の外面にはスラグの付着または蓄積を実質的に減らす保護金属が取り付けられる。ここに参考のため引用する 1987 年 5 月 4 日出願の同時米国特許出願番号 45,632 を参照せよ。

熱い放出ガス流は垂直輻射冷却機の末端部から

る。輻射冷却機は主に長い円筒形垂直圧力容器から成る。この容器のスチール壁は内側を全面にわたつて上から下まで管状の壁で内張りされる。例えば冷却水または水及び水蒸気などの冷媒が管状壁の個々の管の中を流れる。これによつて、輻射冷却機の外殻は前記管状壁で囲まれた容器の遮るものない長い中央通路を自由に流れる熱いガス流から保護される。この管状壁は複数の垂直な管が隣接して並んで成るかまたは容器の中央縦軸から放射状に間隔をおいて並べた同心円状のコイルから成る。

1 実施態様において、複数の薄い壁の垂直な管は側面に冷却用ひれを備えてあるいは備えずに輻射冷却機の内壁に並べられている。隣接した管状の列は縦方向に溶接して環状のガス漏れしない管状壁を形成する。前記管の上端及び下端は各々環状ヘッダーへ連結される。管状壁中の冷却剤が水または水と蒸気の混合物である場合、圧力外殻が到達しうる最高温度は輻射冷却機内の飽和水蒸気の温度と同じである。ボイラー供給水は底部ヘッ

入り、遮るものない中心部を自由に流れる。熱い放出ガス流の温度は輻射冷却機の中を流れるにつれ次第に下がつていく。輻射作用と対流により、熱い放出ガス流の顯熱の一部は管状壁の内側を流れる冷却水と蒸気と間接的に熱交換して吸収される。ガス流の温度は主としてこの方法により制御される。

約 1.0 - 1000 μ、例えば 5.0 - 100 μ の範囲の粒径を有する鉄含有添加物はスプレーノズル、吸引器、または噴霧器によつて輻射冷却器の入口または内部で放出ガス流に噴霧される。適当な数及び配列のスプレーノズル、吸引器、噴霧器または他の適当な手段の組合せを使用して、鉄含有物質を熱い放出ガス流に密接に接触させる。例えば、少なくとも 1 個のスプレーノズルを輻射冷却機の入口に取り付け、入ってきた熱い放出ガス流が直ぐに鉄含有添加物の微粒子噴霧と接触するようにする。少なくとも 1 個の鉄含有物質のスプレーノズルが輻射冷却機の入口及び／または入口の向こう側に様々な高さで縦方向に間隔をあけて

置かれる。

1 実施態様において、約 30 - 90 重量%、例えば約 60 - 80 重量% の範囲の固体を含有し、約室温 - 200°F の範囲の温度を有する鉄含有添加物の水性スラリーが部分酸化ガス発生機からの熱い放出ガス流と混合される。スラリーの導入及び濃縮率は、水担体が蒸発した後、輻射冷却機を通過する放出ガス流中の硫黄含有ガス及び融解スラグ及び／または灰微粒子と密接に結合する鉄含有添加物の重量比が供給燃料中の硫黄と灰の合計の 1 重量部あたり約 0.5 - 1.0 重量部の範囲となるように決められる。輻射冷却機を通過する熱いガス流の滞留時間は約 5 - 50 秒、例えば約 15 - 40 秒の範囲である。別の実施態様においては、鉄含有添加物は水蒸気、空気、CO₂、N₂、再循環合成ガス、及びこれらの混合物から成る部類から選ばれる気体媒体によって運ばれる。

別の実施態様においては、鉄含有添加物は鉄カルボニル、すなわち、Fe(CO)₅ である。鉄 5 カルボニルは沸点 102.8°C の黄色強粘液である。

の H₂S と COS の合計は本発明方法により約 0.10 - 2.0 モル% から約 0.05 モル% 以下に減少する。

鉄含有添加物は無機または有機鉄化合物から成る。1 実施態様において、前記鉄含有添加物の鉄含有部分はナフテン酸塩、シユウ酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、安息香酸塩、オレイン酸塩、酒石酸塩、及びこれらの混合物から成る部類から選ばれるフェロまたはフェリ有機化合物である。鉄含有添加物は鉄元素または酸化物、炭酸塩、シアン化合物、塩化物、硝酸塩及びこれらの混合物から成る部類から選ばれる鉄化合物であるのが好ましい。

別の実施態様においては、酸化銅、酸化亜鉛、酸化カルシウム、及びこれらの混合物から成る部類から選ばれる 1 個の金属酸化物を前記鉄含有添加物と混合する。例えば、前記鉄含有添加物の重量に対して前記金属酸化物の 1 - 50 重量% の範囲で例えば約 2 - 10 重量% を前記鉄含有添加物と混合する。酸化鉄と同様に銅及び／または亜鉛の酸化物が硫化物を形成する。さらに、酸化銅及

これは鉄または酸化鉄と CO または CO に富んだガスとを約 200°C で反応させて調製される。鉄 5 カルボニルの調製には本発明部分酸化法によつて生成された CO 含有量が 30 容量% 以上、例えば 50 - 70 容量% である CO に富んだガスの一部が使用される。液相または気相の鉄 5 カルボニルは容易に部分酸化反応区域からの熱い生放出ガス流と混合される。この鉄含有添加物を本発明の方法で使用すると粉碎する費用がかからないので有利である。

本発明の方法により輻射冷却機において、供給燃料中に本来存在する硫黄の少なくとも一部、例えば 50 - 100 重量%、例えば約 70 - 95 重量% が例えば H₂S、COS など硫黄含有ガスの形で鉄含有添加物と反応して、輻射冷却機において鉄含有添加化合物から新しい鉄元素は実質的には全く生成されない。酸素硫化鉄とは酸化鉄と溶解した硫化鉄であると定義する。硫化鉄は約 10 - 99 重量% の範囲で溶液中に存在し、残りは酸化鉄から成る。さらに、ガス発生機からの放出ガス中

び酸化亜鉛は輻射冷却機における蒸気と炭素との反応に触媒作用を及ぼし、H₂ + CO₂ を生成して補充し部分酸化単位からの不燃焼の燃料またはススを完全に転換させる。

好ましい実施態様において、ガス流は部分酸化ガス発生機の反応区域を出た時の温度、すなわち、約 1900°F - 2900°F の範囲で通常その系で見られる約 50°F - 100°F 下がつた温度と実質的に同じ温度で輻射冷却機に入る。導入されたガス流の温度はそこに含まれるスラグ中の灰融解温度以上であることが好ましい。部分的に冷却されたガス流は温度が約 1000°F から 1600°F の範囲、例えば約 1350°F - 1500°F の範囲の温度に下がつた後に輻射冷却機の反対側の末端部から出る。輻射冷却機中のガス流の圧力はガス発生機の圧力と実質的に同じであるが、その系で通常見られる約 1 気圧ほど低下した圧力である。これらの温度及び圧力において、部分酸化反応区域で生成された例えば H₂S 及び COS など硫黄含有ガスは H₂ + CO から成る放出ガス流と共に鉄含有添加物と

反応して酸素硫化鉄を生成する。この酸素硫化鉄の約50-100重量%、例えば約70-95重量%は放出ガス流に乗つて個々の粒子の形で輻射冷却機を出る。酸素硫化鉄の新しく形成された粒子の一部、例えば約0-10重量%及び/または鉄含有添加物は輻射ガス冷却機を通過する熱い生ガス流に含まれる融解スラグ及び/または灰と結合する。こうして生成された融解スラグは輻射冷却機に入るスラグと比較して灰融解温度及び粘度の数値が減少している。輻射冷却機を通過するガス流に含まれる融解スラグは温度がスラグの融点以下に下がると固体粒子へ変化する。融解及び固体スラグ粒子の少なくとも一部、例えば約10-100重量%は重力により熱い生ガス流から分離され、輻射冷却機の下に置かれた分離容器へ集められる。スラグの残りがあれば冷却ガス流に乗つて輻射冷却機を出る。一実施態様においては、融解及び/または固体スラグ粒子の少なくとも一部は例えば垂直輻射冷却機の下端部または入口から排出され該冷却機の底部に置かれた入れ物または

- ・ 固体分離法により硫黄含有ガスから分離される。酸化鉄は輻射冷却機へ再循環され、そこで液体または気体担体に含有される補給鉄含有添加物と混合される。さもなければ、酸化鉄の一部は前記重液炭化水素及び/または固体炭化燃料と混合して部分酸化ガス発生機の反応区域へ再循環される。

1実施態様において、焙焼に先立つて、分離された微粒子物質は例えば約100μ以上の粒径を有する物質を除去するためにふるいにかけるなどして分類される。この粒径の大きすぎる物質は例えばケイ酸塩など非硫化鉄物質に多い。1実施態様においては、前記粒径の大きすぎる物質の少なくとも一部、例えば、10-100重量%は硫黄含有重液炭化水素供給燃料及び/または硫黄含有固体炭化供給燃料と混合され、酸素硫化鉄及び微粒子炭素から成る灰融解温度変更剤として部分酸化ガス発生機の反応区域へ導入される。

本発明方法では、一酸化炭素と水蒸気との触媒反応は輻射冷却機で行われ、さらに水素と二酸化炭素を生成するのが有利である。さらに、炭素と

急冷タンクに集められる。ここに参考のため引用する同時譲渡米国特許4,328,006のスラグ室53を参照せよ。

酸素硫化鉄の残りの粒子は冷却放出ガス流に浮遊して輻射冷却機を出る。例えば未反応の燃料粒子及び/またはススなど酸素硫化鉄及び微粒子炭素の粒子は從来の気体-固体分離法によつて放出ガス流から分離され、約0-100重量%、例えば約10-50重量%が供給燃料と混合されて部分酸化ガス発生機の反応区域へ再循環される。一実施態様において、酸素硫化鉄及び炭素含有物質の粒子はここに参考に引用する同時譲渡米国特許4,328,006及び4,377,394に示される型のサイクロン分離機または衝突分離機によつて輻射冷却機を出る部分冷却脱硫化合成ガス流から分離される。この酸素硫化鉄及び微粒子炭素から成る分離された微粒子物質の残り、例えば約100-0重量%は焙焼されて酸化鉄及び硫黄含有ガスを生成する。酸化鉄及び例えば約1.0重量%の灰など実質的に少量の他の固体微粒子があれば從来の気体

蒸気が輻射冷却機中で反応してさらに水素と酸化炭素を生成する。鉄含有添加物はこれらの反応に触媒作用を及ぼす。

有用な熱エネルギーを輻射冷却機で起こる発熱反応から回収するのが有利である。輻射冷却機の中央通路を流れるガス流と管状壁の中を流れる冷却水との間接的熱交換によつて副生成物の蒸気が生成される。

比較的清浄で部分的に冷却されたガス流は例えば從来の対流式ガス冷却機、機械または電気エネルギー製造用膨張タービンまたはその両方など、熱いガス流からエネルギーを回収するための下流装置の最高安全操作温度以下の温度でガス固体分離区域の下流端部を出る。ガス流は次に下流対流型ガス冷却機または他のエネルギー利用装置を通過して温度を約150°-600°Fの範囲へ下げる。次にガス流は合成ガス、還元ガス、または燃料ガスの目的によりガス洗浄工程、メタン生成工程、及び精製工程から成る追加工程を任意に通過する。

本発明はまた液体または気体担体中の硫黄含有

重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料から脱硫合成ガス流、脱硫燃料ガス流、または脱硫還元ガス流を製造するための連続2工程法を提供する。熱い放出ガス流は第1部分酸化反応区域で生成される。硫黄含有ガスを第1反応区域の温度より低い温度で第2反応区域でその場で放出ガス流から除去する。

第1工程で使用する代表的な順流式部分酸化ガス発生機はここに参考のため引用する同時譲渡米国特許2,818,326に示されている。ガス発生機は第1反応区域R₁を提供するために内部を耐火性物質で内張りした垂直円筒形スチール製圧力容器である。第2反応区域R₂は第1反応区域R₁の下流に位置する。R₁及びR₂は2個の順流式垂直円筒形同軸室、2個の逆流式垂直円筒形同軸室、または1個の順流式と1個の逆流式垂直円筒形同軸室である。1実施態様において、R₁とR₂は1室または両室より小さい直徑を有する同軸通路によつて連結された2個の室である。例えば、順流式垂直連結室が、ここに参考のため引

上昇し冷却部門65の底部へ入り水で非接触性間接熱交換を行う。第2反応区域R₂は室4または46である。例えばサイクロン100及び100aなど気体－固体分離装置を使用してガス流から固体微粒子物質を分離する。

別の適当な実施態様において、逆流式連結室24及び25はここに参考のため引用する米国特許2,961,310に示されている。別の逆流式ガス化装置は米国特許3,963,457に示されている。本發明を行う場合に米国特許2,961,310の室24はR₁として使用され、室25はR₂として使用される。順流式において、供給流を第1反応区域へ導入するために中央垂直軸に沿つてガス発生機の上部にバーナーを設置する。適当な環形バーナーがここに参考のため引用する同時譲渡米国特許2,928,460に示されている。適当な環形バーナーは燃料の供給流、H₂O及び／またはCO₂、及び鉄含有添加物を第2反応区域へ容器の側壁への通路によつて導入するために使用される。側壁バーナー設置については、ここに参考のため引用

用する同時譲渡米国特許4,547,203の第1図に示されている。本発明の目的のために、第1図の室4がR₁に相当し、室50がR₂に相当する。介在する室23及び側面移動線27は使用してもしなくてもよい。

ここに参考のために引用する同時譲渡米国特許4,328,006に示される装置も本発明を実施するために使用できる。第1図に示されるように、第1順流式反応区域2、例えばR₁からの熱い放出ガスは通路5を通つて第1ガス転換及び残留分離室4へ流れる。放出ガス流中の微粒子固体及びスラグは重力によつてガス流から落下し、中央出口30を通つてスラグ室6へ落ちる。急冷水31が室6の底に入つていて、または乾燥している。熱い放出ガスの約0-20容積%は供給ガスとして室6を通つて転換される。熱い放出ガスの残りは出口43及び耐火物45で内張りされた移動線を通つて第2ガス転換及び残留分離室46へ送られる。固体物質及びスラグは出口49を通つて第2スラグ室53へ落ちる。熱いガス流は室46を通つて

する同時米国特許4,647,294の第1図及び第2図を参照せよ。

本発明のさらに別の実施態様においては、反応区域R₁及びR₂は同軸で水平に配置されている。この実施態様はここに参考のため引用する同時譲渡米国特許3,784,364に示される装置によつて行われる。この実施態様に従つて、液体炭化水素物質、蒸気及び／またはCO₂、鉄含有添加物、第1部分酸化ガス発生機R₁からの放出ガス流は第2発生機R₂を通過してそこで脱硫及び炭素と蒸気及び／またはCO₂との反応が前述の様に行われる。第1及び第2反応区域発生機11と23の温度はそこに含有される灰の融解温度より約10-100°F低いのが好ましい。低温で操作し、フライアッシュにすると、融解スラグの場合よりも硫黄の保持量が多くなるので有利である。さらに、ケイ酸鉄が実質的に全く生成されないので鉄含有添加物の量が減らされる。しかし、スラグ化方式でR₁及びR₂を操作する場合と比べると、フライアッシュ方式での操作により炭素転換は減少し、

ガス浄化はさらに困難となる。

ガス発生機の第1反応区域への供給流中の固体炭素燃料、もしあれば液体炭化水素燃料、水または他の温度調節剤及び酸素の相対的割合を注意深く調節して部分酸化ガス発生機へ供給する燃料中の炭素のほとんどの85-99重量%、例えば炭素の80-95重量%をCO及びCO₂などの酸化炭素へ転換し、第1反応区域の自然反応区域温度を約1900°F-2900°Fの範囲で反応区域に生成されたスラグの灰融解温度以上の温度に維持する。固体炭素燃料中の灰は反応区域の実際の温度によつてフライアッシュ、融解スラグ、またはそれらの混合物を生成する。融解スラグはフライアッシュより熱い放出ガスから分離しやすい。第1及び第2反応区域の圧力は約2-250気圧の範囲である。第2反応区域の圧力は第1反応区域の圧力とほとんど同じであるが、それらを連ぐ線では常圧以下の低下がある。部分酸化ガス発生機の第1反応区域の滞留時間は約0.5-10秒、例えば1.0-5秒の範囲である。第2反応区域の滞留時

吸引器または噴霧器によつて第2反応区域R₂の入口またはその内部で放出ガス流に噴霧される。スプレーノズル、吸引器、噴霧器または他の適当な混合装置の適当な数を適当に配置して使用し、鉄含有物質を熱い放出ガス流と密接に接触混合させる。例えば、少なくとも1個のスプレーノズルを第2反応区域R₂の入口に設置し、入ってきた熱い放出ガス流は鉄含有添加物の自動噴霧と直接接触させられるようとする。鉄含有物質を噴霧するための少なくとも1個のスプレーノズルを第2反応区域R₂の入口及び/または入口の向う側に例えば中心軸にそつて様々な高さで縦方向に間隔を空けて置かれる。

1実施態様において、硫黄含有固体炭素燃料の第2部分を鉄含有添加物質と混合し、約30-90重量%、例えば約60-80重量%の固体含有量を有し、約室温から200°Fの範囲の温度から成る水性スラリーを第2反応区域R₂において部分酸化ガス発生機の第1反応区域からの熱い放出ガス流と混合する。スラリーの導入及び濃縮率は、

間は約5-50秒、例えば約15-40秒の範囲である。

部分酸化ガス発生機の第1反応区域を出た放出ガス流はすでに述べた組成を有する。

鉄含有添加物は第2反応区域の入口及び/または第2反応区域内の1個以上的位置で熱い放出ガス流へ導入される。第2反応区域R₂に含まれる硫黄の原子数の約1.1-1.8倍と灰の中のケイ素の原子数の約0.3-1.2倍の量の合計に相当する量の鉄の原子を提供するように充分に鉄含有添加物を導入する。さらに、第2反応区域へ導入された燃料の第2の部に含まれる炭素と第2反応区域R₂に入る熱い生放出ガス流中の含まれる未反応の燃料及び微粒子物質中の炭素との合計量に対するH₂O及び/またはCO₂のモル比は約0.7-2.5、例えば約1.0-2.0の範囲である。ガス発生機からの熱い放出ガス流は順流または逆流方向に第2反応区域を通過する。

約1.0-1000μ、例えば約5.0-100μの範囲の粒径を有する鉄含有添加物はスプレーノズル、

水担体が蒸発した後、第2反応区域R₂を通過する放出ガス中の融解スラグ及び/または灰粒子と硫黄含有ガスと密接に結合する鉄含有添加物が第2反応区域R₂の硫黄の原子の約1.1-1.8倍及び灰中のケイ素の原子の約0.3-1.2倍を合計した量の鉄原子を供給する程度とする。別の実施態様においては、鉄含有添加物は蒸気、空気、CO₂、N₂、再循環合成ガス、及びそれらの混合物から成る部類から選ばれる気体媒体で運ばれる。この方法を実施するのに適した装置はここに参考のために引用する同時譲渡米国特許4,248,604の第1図に示されている。この実施態様においては、硫黄含有石灰または他の炭素固体燃料、例えば石油コークスのスラリーの第1部分の部分酸化は第1反応区域R₁、例えば参照番号16で行われる。熱い生放出ガス流の第1部分は第2反応区域R₂、例えば耐火物で内張りした耐熱室51において線63により耐熱室51に導入される硫黄含有石灰または他の硫黄含有液体炭化水素または固体炭素燃料の第2部分の粒子と冷却清浄再循環製造ガス

に含まれる鉄含有添加物と混合して成る気体一固体混合物と混合される。第2反応区域R₂において次の反応が行われる：(1)前記硫黄含有燃料の第2部分を揮発させる；(2)硫黄含有燃料の前記第2部分からの炭素と硫黄含有燃料の前記第1部分の未反応部分からの炭素とを鉄含有添加物の存在下でH₂O及び／またはCO₂と反応させて反応速度を増してさらにH₂及び酸化炭素を生成する；(3)硫黄含有燃料の前記第2部分の硫黄を例えばH₂S及びCOSなど硫黄含有ガスへ転換する；(4)硫黄含有ガスと鉄含有添加物とを反応させて脱硫し酸素硫化鉄の粒子を生成する。酸素硫化鉄及びスラグ粒子を含む微粒子物質はサイクロン56によつて熱い生合成ガス流から分離され、底部出口52によつて耐熱室51から出される。線59の物質はすり碎いて、灰融解温度調節剤としてガス発生機への硫黄含有石炭スラリー燃料と混合される。さもなければ、焙焼して加工して酸化鉄を生成し耐熱室51へ再循環される。線64の合成生ガス流の冷却及び洗浄は外殻及び管状ガス

ン酸塩、安息香酸塩、オレイン酸塩、酒石酸塩、及びそれらの混合物から成る部類から選ばれるフェロまたはフェリ有機化合物である。鉄含有添加物が鉄元素または酸化物、炭酸塩、硝酸塩、及びこれらの混合物から成る部類から選ばれる鉄化合物であるのが好ましい。

別の実施態様においては、鉄含有添加物は鉄5カルボニル、すなわち、Fe(CO)₅である。鉄5カルボニルは沸点102.8℃の黄色強粘液である。これは鉄または酸化鉄とCOまたはCOに富んだガスとを約200℃の温度で反応させて調製される。本発明の部分酸化法によつて生成され30容積%以上、例えば50-70容積%のCOを含有するCOに富んだガスの一部は鉄5カルボニルの製造に使用される。液相または気相の鉄5カルボニルは部分酸化反応区域からの熱い生放出ガス流と容易に混合される。この鉄含有添加物を本発明方法で使用するとすり碎くための費用がかからない。

別の実施態様において、酸化銅、酸化亜鉛、酸

冷却機65と66及びガススクラッパーで行われる。冷却し清浄な合成ガスは線159によつて出る。

本発明により、第2反応区域において供給燃料中に本来存在し現在例えればH₂S、COSなど硫黄含有ガスの形の硫黄の少なくとも一部の50-100重量%、例えれば約70-95重量%が鉄含有添加物と反応して酸素硫化鉄から成る微粒子物質を生成する。第2反応区域では鉄含有添加化合物から新しい鉄元素は実質的に全く生成されない。酸素硫化鉄とは酸化鉄と溶解した硫化鉄であると定義される。硫化鉄は約10-99重量%の範囲で該溶液中に存在し、残りは酸化鉄から成る。さらに、ガス発生機からの放出ガス流中のH₂SとCOSの合計モル%は本発明の製造ガスにおいては約1.0-2.0モル%から約0.05モル%以下へ減少する。

鉄含有添加物は無機または有機鉄化合物から成る。1実施態様において、前記鉄含有添加物の鉄含有部分はナフテン酸塩、亜酸塩、酢酸塩、クエ

化カルシウム、及びこれらの混合物から成る部類から選ばれる金属酸化物は前記鉄含有添加物と混合される。例えれば、前記鉄含有添加物の重量に対して約1-50重量%、例えれば約2-10重量%の前記金属酸化物を前記鉄含有添加物と混合する。酸化鉄と同様に銅及び／または亜鉛の酸化物が硫化物を生成する。さらに、銅及び亜鉛の酸化物は第2反応区域R₂における蒸気と炭素の反応に触媒作用を及ぼし、さらにH₂及び酸化炭素ガスを生成し、部分酸化装置から出た不燃焼燃料またはススを完全に転換する。

好ましい実施態様において、ガス流は部分酸化ガス発生機の第1反応区域R₁を出た時と実質的に同じ温度、すなわち、約1900°F-2900°Fで、それらをつなぐ線では通常見られる約50°F-100°Fの温度低下して第2反応区域R₂に入る。入ってきたガス流の温度はガス流に含まれる灰の軟化温度以上であるのが好ましい。ガス流は約1000°F-2850°F、例えれば1350°F-1800°Fの範囲の温度にまで冷やされて第2反応区域R₂の反

対側端部から出る。第2反応区域R₂のガス流の圧力はガス発生機の圧力と実質的に同じであるが、それらをつなぐ線では常圧以下すなわち約1気圧低下する。このような温度及び圧力において、部分酸化反応区域R₁でH₂ + COから成る放出ガス流と共に生成された硫黄含有ガス、例えば、H₂S及びCOは鉄含有添加物と反応して酸素硫化鉄を生成する。約50-100重量%、例えば約70-95重量%の酸素硫化鉄は放出ガス流に乗つた個々の粒子の形で第2反応区域R₂を出る。酸素硫化鉄の新しく形成された粒子の一部、例えば約0-10重量%と鉄含有添加物は第2反応区域R₂を通過する熱い生ガス流に含まれる融解スラグ及び/または灰と結合する。このようにして生成された融解スラグは第2反応区域R₂に入るスラグの数値と比べて融解温度も粘度も低下している。第2反応区域R₂を通過するガス流中の融解スラグは温度がスラグの融点以下になると固体粒子に転換する。融解及び固体スラグ粒子の少なくとも一部、例えば、約10-100重量%は重く

許4,328,006及び4,377,394にて示されるサイクロン分離機または衝突分離機により輻射冷却機を出た冷却脱硫合成ガス流から分離される。この酸素硫化鉄及び微粒子炭素から成る分離された微粒子物質の残り、例えば約100-0重量%は焙焼されて酸化鉄及び硫黄含有ガスを生成する。酸化鉄と実質的に少量の他の微粒子固体がもしれば、例えば約1.0重量%以下の灰などを硫黄含有ガスから従来の気体・固体分離法によつて分離する。酸化鉄は第2反応区域R₂へ再循環され、補給鉄含有添加物及び硫黄含有液体炭化水素の第2部分または固体炭素燃料と混合される。さもなければ、酸化鉄の一部は前記重液炭化水素及び/または固体炭素燃料と混合して部分酸化ガス発生機の第1反応区域R₁へ再循環される。1実施態様において、焙焼に先立つて、分離された微粒子物質は例えば約100μ以上の粒径を有する物質を除去するためにふるいにかけるなどして分類される。この粒径の大きすぎる物質は例えばケイ酸塩など非硫化鉄物質に富んでいる。1実施例におい

力によつて熱い生ガス流から分離され、分離容器へ入れられる。スラグの残りがあれば、部分的に冷却されたガス流に乗つて第2反応区域R₂を離れる。1実施態様において、第2反応区域R₂を出た部分的に冷却されたガス流はガス冷却機、例えば、輻射冷却機を通過する。融解及び/または固体スラグ粒子の少なくとも一部は例えば垂直輻射冷却機の下方端部または入口から排出され、輻射冷却機の底部にある捕集つぼまたは急冷タンクに集められる。ここに参考のために引用する同時米国特許4,328,006のスラグ室53を参照せよ。酸素硫化鉄の残りの粒子は冷却放出ガス流に懸濁されて輻射冷却機を出る。酸素硫化鉄及び微粒子炭素の粒子、例えば、未転換燃料粒子及び/またはススは従来の気体-固体分離法によつて放出ガス流から分離され、約0-100重量%、例えば約10-50重量%は供給燃料と混合して部分酸化ガス発生機の反応区域へ再循環される。1実施態様において、酸素硫化鉄及び炭素含有物質の粒子はここに参考のために引用する同時譲渡米国特

では、前記粒径の大きすぎる物質の少なくとも一部、例えば10-100重量部は硫黄含有重液炭化水素供給燃料及び/または硫黄含有固体炭素供給燃料と混合され、部分酸化ガス発生機の反応区域へ灰融解温度調節剤として導入される。

本発明方法においては、一酸化炭素と蒸気との触媒反応が第2反応区域で行われ、さらに水素と二酸化炭素を生成すると有利である。さらに、炭素と蒸気が第2反応区域R₂で反応し、さらに水素と炭素酸化物を生成する。鉄含有添加物質がこれらの反応に触媒作用を及ぼす。

有用な熱エネルギーは第2反応区域R₂を出た熱い放出ガス流をガス冷却機の中に通して回収されるのが有利である。例えば、輻射冷却機の中央通路を流れるガス流と管状壁の中を流れる冷却水との間で間接的熱交換を行つて、輻生成物流が得られる。

比較的清浄で部分的に冷却されたガス流は気体-固体分離区域の下流端を例えば従来の対流式ガス冷却機、機械的または電気的エネルギー生成用

膨張タービンまたはその両方など熱いガス流からエネルギーを回収するために使用される下流装置を安全に操作するための最高温度以下の温度で出る。次に、ガス流は下流対流式ガス冷却機または他のエネルギー利用装置を通過して温度を約150°-600°Fの範囲に下げる。次に、ガス流はガス洗浄、メタン生成反応、精製から成る追加工程を合成ガス、還元ガス、または燃料ガスなど個々の目的にそつて任意に選んで処理される。

カルシウム含有添加物を使用する以外は前述と同様の2工程の方法による別の実施態様において、カルシウム原子が第2反応区域R₂の硫黄原子を実質的に全部捕えるために反応区域R₁及びR₂では約10⁻¹²以下の気圧の気相で充分に低い平衡酸素濃度が好ましくは必要であるといふことが思いがけずに発見された。必要とされる低い平衡酸素濃度は最小量の純粋ガス、H₂O、CO₂を反応区域R₁及びR₂において様々に組み合わせて得られるが、窒素または再循環ガスから成る温度調節剤の存在下でR₁に供給される硫黄含有燃料の

温度調節剤は燃料バーナーの分離導管によつて第1及び/または第2反応区域へ導入されると有利である。H₂Oが温度調節剤として、スラリー媒体として、またはその両方として第1及び/または第2反応区域へ導入される場合、固体炭素燃料と液体炭素燃料がもしあればその合計した中に含まれる炭素に対する水の重量比は約0.3-2.0の範囲であり、好ましくは約0.5-1.0の範囲である。

第1反応区域で使用されるような遊離の酸素を含有するガスとは、空気、酸素の豊富な空気、すなわち、21モル%以上の酸素の空気及び実質的に純粋な酸素、すなわち、95モル%以上の酸素(残りはN₂と希ガスから成る)のことである。遊離酸素含有ガスは約室温から1200°Fの範囲の温度でバーナーに導入される。酸化体中の遊離酸素対供給原料中の炭素の原子比(O/C原子/原子)は好ましくは約0.7-1.5、例えば約0.80-1.2の範囲が好ましい。第2反応区域へは第1反応区域からの生放出ガス流に含まれるもの以外の遊離

空気ガス化が好ましい操作方法である。ガス発生機の第1反応区域及び任意に第2反応区域の温度を調節するために温度調節剤を使用するかどうかは一般に供給原料の炭素対水素の原子比、酸化体流の酸素含有量、及び所望の低酸素ボテンシャルによる。適当な温度調節剤としては、窒素、再循環合成ガス、蒸気、水、CO₂に富んだガス、液体CO₂、空気と混合するまたはしない工程の下流で使用されるガスターインからの冷却清浄排気ガスの一部、実質的に純粋な酸素を生成するために使用される空気分離装置からの副生成物窒素、及び前記温度調節剤の混合物が挙げられる。水は水と固体炭素燃料とから成るスラリーと共に担体としてまた温度調節剤として役立つ。しかし、蒸気は液体炭化水素燃料と固体炭素燃料とから成るスラリーと共に温度調節剤として使用される。一般に、温度調節剤は液体炭化水素燃料及び実質的に純粋な酸素と共に使用される。温度調節剤は固体炭素供給燃料、遊離酸素含有ガス蒸気のどちらかまたは両方と混合してガス発生機へ導入される。

酸素は実質的に全く補給されない。

固体炭素燃料、もしあれば液体炭化水素燃料、水または他の温度調節剤、ガス発生機の第1反応区域への供給流中の酸素の相対的割合を注意深く調整して部分酸化ガス発生機への供給燃料中の炭素のほとんど、例えば、85-99重量%、例えば80-95重量%をCO及びCO₂など炭素酸化物へ転換し、第1反応区域の自発反応区域温度を約1900°F-2900°Fの範囲で反応区域で生成されるスラグの灰軟化温度以上に維持し、約10⁻¹²気圧以下の部分圧力を有するガス相の平衡酸素濃度を維持する。固体炭素燃料中の灰は第1反応区域の融解スラグを形成する。融解スラグはフライアッシュよりもはるかに容易に熱い放出ガスから分離される。第1及び第2反応区域の圧力は約2-250気圧の範囲である。第2反応区域の圧力は第1反応区域の圧力と実質的に同じであるが、これらをつなぐ線においては常圧以下の低下が見られる。部分酸化ガス発生機の第1反応区域の滞留時間は約0.5-1.0秒、例えば約1.0-5秒の

範囲である。第2反応区域の滞留時間は約5-50秒、例えば約15-40秒の範囲である。

部分酸化ガス発生機の第1反応区域を出る放出ガス流はこれまで述べた組成を有する。燃料中の灰を融解して得られる融解スラグまたはフライアッシュもガス発生機R₁を出るガス流に含まれている。

カルシウム含有添加物は第2反応区域の入口及び／または該区域内の1箇所以上の場所で導入される。第2反応区域R₂の硫黄の原子数の約0.95-1.8倍と灰に含まれるケイ素の原子数の約0.1-0.2倍の合計に相当する量のカルシウム原子を第2反応区域に供給するよう充分にカルシウム含有添加物を熱い放出ガス流へ導入する。さらに、第2反応区域へ導入された燃料の第2部分の炭素と第2反応区域R₂に入る熱い生放出ガス流に含まれる未反応燃料と微粒子物質中の炭素との合計量に対する第2反応区域中のH₂O及び／またはCO₂のモル比は約0.7-2.5、例えば約1.0-2.0の範囲である。ガス発生機からの熱い放出ガ

量%の固体含有量を有するカルシウム含有添加物と混合した硫黄含有固体炭素燃料のポンプで汲み上げられるスラリーから成る。しかし、液体担体がH₂OまたはCO₂である場合、前記スラリーを第2反応区域へ導入する前に、液体担体をスラリーからすくい取つてH₂Oの量を約5-10重量%（供給重量に対して）に減少するか、さもなければ、CO₂の量を約10-30重量%（供給重量に対して）に減少させる。

担体が揮発した後、硫黄含有ガス中の硫黄、第2反応区域R₂を通過する放出ガス中の融解スラグ及び／または灰粒子と密接に結合したカルシウム含有添加物は第2反応区域の硫黄原子数の約0.95-1.8倍と該区域R₂の灰に含まれるケイ素原子数の約0.1-0.2倍を合計した量に相当するカルシウム原子を供給する。別の実施態様では、カルシウム含有添加物は蒸気、空気、CO₂、N₂、再循環合成ガス、及びこれらの混合物から成る部類から選ばれる気体媒体に含有され運ばれる。この方法を実施するのに適した装置はここに参考の

ス流は順流方向または逆流方向に第2反応区域を通過する。

約1.0-1000μ、例えば約5.0-100μの薄団の粒径を有するカルシウム含有添加物は第2反応区域R₂の入口またはその内部でスプレーノズル、吸引器または噴霧器によつて放出ガス流に噴霧される。適當な数及び配置のスプレーノズル、吸引器、噴霧器または他の適當な混合装置などを使用してカルシウム含有物質を密接に熱い放出ガス流と接触混合させる。例えば、少なくとも1個のスプレーノズルを第2反応区域R₂の入口に設置し、入つてきた熱い放出ガス流が噴霧されるカルシウム含有添加物と直接接触するようにする。少なくとも1個のカルシウム含有物質の噴霧用スプレーノズルは第2反応区域R₂の入口及び／または入口の向う側に例えば中心軸にそつて様々な高さで縱に間隔をあけて配置される。

1実施態様において、第2反応区域へ供給される燃料はH₂O、CO₂、液体炭化水素燃料から成る部類から選ばれる液体担体中に約50-70重

ために引用する同時譲渡米国特許4,248,604の第1図に示されている。この実施態様においては、硫黄含有石炭または他の炭素固体燃料例えば石油コークスのスラリーの第1部分の部分酸化が第1反応区域R₁、例えば参照番号16で行われる。熱い生放出ガス流の第1部分は第2反応区域R₂、例えば耐火物で内張りした耐熱室51において、線63により耐熱室51に導入された硫黄含有石炭または他の硫黄含有液体炭化水素または固体炭素燃料の第2部分の粒子を冷却清浄再循環製造ガス流に含有されるカルシウム含有添加物と混合して成る気体・固体混合物と混合する。次の反応を第2反応区域R₂、例えば耐火室51で行う：すなわち、(i)前記硫黄含有燃料の第2部分の揮発；(ii)硫黄含有燃料の前記第2部分からの炭素と硫黄含有燃料の前記第1部分の未反応部分からの炭素とをカルシウム含有添加物の存在下でH₂O及び／またはCO₂と反応させること；(iii)硫黄含有燃料の前記第2部分中の硫黄を硫黄含有ガス、例えばH₂S及びCOSへ転換させること；(iv)硫黄含

有ガスとカルシウム含有添加物とを反応させて脱硫し硫化カルシウムの粒子を生成する。硫化カルシウムとスラグ粒子を含むガス流に乗つた微粒子物質はサイクロン 5 6 により熱い生成ガス流から分離され、底部出口 5 2 を通つて耐熱室 5 1 から出る。線 5 9 の物質はすり碎かれて、灰温度調節剤としてガス発生機 1 1 への硫黄含有石炭スラリー燃料と混合される。さもなければ、焙焼されて処理されて耐熱室 5 1 へ再循環される酸化カルシウムを生成する。線 6 4 の合成生ガス流の冷却及び洗浄が外殻及び管状ガス冷却機 6 5 及び 6 6 及びガススクラバー 1 2 1 で行われる。冷却及び洗浄合成ガスは線 1 5 9 から外へ出る。

本発明により、第 2 反応区域 R₂ において供給燃料中に本来存在し、現在 H₂S, COS など硫黄含有ガスの形の硫黄の少なくとも一部、例えば 50 - 100 重量%、例えば約 70 - 95 重量% がカルシウム含有添加物と反応し、硫化カルシウムから成る微粒子物質を生成する。さらに、耐熱室 5 1 を出る放出ガス流中の H₂S と COS の合計のモ

1800°F の範囲に低下した後に第 2 反応区域 R₂ の反対側の端部を出る。第 2 反応区域 R₂ のガス流の圧力はガス発生機の圧力と実質的に同じで、それらをつなぐ線において常圧以下、すなわち約 1 気圧低下する。このような温度と圧力で、部分酸化反応区域 R₁ 及び R₂ で生成される例えば H₂S 及び COS など硫黄含有ガスはカルシウム含有添加物と反応して硫化カルシウムを生成する。約 50 - 100 重量% の範囲で例えば約 70 - 95 重量% の硫化カルシウムは放出ガス流に乗つた個々の粒子状で第 2 反応区域 R₂ を出る。新たに生成された硫化カルシウムの粒子の一部、例えば約 0 - 10 重量% 及び/またはカルシウム含有添加物は第 2 反応区域 R₂ を通過する熱い生ガス流中のスラグ及び/または灰と結合する。こうして生成されたフライアッシュは第 2 応答区域 R₂ に入る融解スラグと比べて灰軟化温度が上昇している。第 2 反応区域を通過するガス流中の融解スラグは温度が融点以下に下がると固体粒子へ転換する。フライアッシュの少なくとも一部、例えば約 10

ル% は約 1.0 - 2.0 モル% から約 0.05 モル% 以下へ減少する。

カルシウム含有添加物は無機または有機カルシウム化合物から成る。1 実施態様において、カルシウム含有添加物はギ酸塩、シユウ酸塩、酢酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、酒石酸塩、及びそれらの混合物から成る部類から選ばれる有機化合物である。カルシウム含有添加物は酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水素化カルシウム、硝酸カルシウム、リン酸カルシウム、及びそれらの混合物から成る部類から選ばれるカルシウム化合物であるのが好ましい。

好ましい実施態様において、ガス流は部分酸化ガス発生機の第 1 反応区域 R₁ を出た温度と実質的に同じ温度、すなわち、約 1900°F - 2900°F で第 2 反応区域に入るが、それらをつなぐ線では通常約 50°F - 100°F の温度低下が見られる。入ってきたガス流の温度はガス流に含有される灰の灰軟化温度以上であるのが好ましい。ガス流の温度が約 1000°F - 2850°F、例えば約 1350°F -

- 100 重量% は例えばサイクロン及び/または液体炭化水素物質で洗浄するなど従来の方法で熱い生ガス流から分離される。フライアッシュの残りがもしもあれば、部分冷却ガス流に乗つて第 2 反応区域を出る。1 実施態様において、第 2 反応区域 R₂ を出た部分冷却ガス流は例えば輻射冷却機などのガス冷却機を通過する。副生成流が間接的熱交換により生成される。フライアッシュの少なくとも一部は垂直輻射冷却機の下方端部または入口に置かれた捕集つぼまたは急冷タンクに集められる。ここに参照のために引用する同時譲渡米国特許 4,328,006 のスラグ室 5 3 を参照せよ。硫化カルシウムの残りの粒子は冷却放出ガス流に懸濁された状態で輻射冷却機を出る。1 実施態様において、垂直輻射冷却機は第 2 反応区域 R₂ として利用される。カルシウム含有添加物は次に輻射冷却機に入るガス流に導入されるか、あるいは輻射冷却機内の他の位置で導入される。硫化カルシウム及び例えば未転換の燃料粒子及び/またはスズなどの微粒子炭素の粒子は従来の気体・固体分

離装置によつて放出ガス流から分離される。一実施態様において、硫化カルシウムと炭素含有物質の粒子はここに参照のために引用する同時譲渡米国特許 4,328,006 及び 4,377,394 に示される型のサイクロン分離機または衝突分離機によつて第 2 反応区域を出る冷却脱硫合成ガス流から分離される。分離された硫化カルシウム及び微粒子炭素は焙焼され酸化カルシウムと硫黄含有ガスを生成する。酸化カルシウムと実質的に少量の他の微粒子固体がもしあれば、例えば約 1.0 重量%以下の灰が次に硫黄含有ガスから従来の気体・固体分離装置により分離される。この酸化カルシウムは第 2 反応区域 R₂ へ再循環され、そこで補給カルシウム含有添加物と硫黄含有液体炭化水素または固体炭素燃料の第 2 の部分と混合される。一実施態様において、酸化カルシウムの 1 部は前記重液炭化水素及び／または固体炭素燃料と混合して部分酸化ガス発生機の第 1 反応区域 R₁ へ再循環される。一実施態様において、焙焼する前に、分離された微粒子物質は例かば約 100 μ 以上の粒径を

本発明方法において、一酸化炭素と水蒸気との触媒反応は第 2 反応区域 R₂ で行われ、さらに水素と二酸化炭素を生成するのが有利である。さらに、炭素と水蒸気は第 2 反応区域 R₂ で反応し、さらに水素と炭素酸化物を生成する。これらの反応はカルシウム含有添加物質によつて触媒作用を受ける。

有用な熱エネルギーは第 2 反応区域を出た熱い放出ガス流をガス冷却機に通過させてそれから回収されると有利である。例えば、輻射冷却機の中央通路を流れるガス流と管状壁の中を流れる冷却水との間で間接的に熱交換することにより、副生成流が得られる。

比較的清浄で部分的に冷却したガス流は気体固体分離区域の下流端部を例えば従来の対流式ガス冷却機、機械的または電機的エネルギー発生用膨張タービン、またはこれらの両方など熱いガス流からエネルギーを回収するために使用される下流装置を安全に操作するための最高温度以下の温度で出る。次にガス流は下流対流式ガス冷却機また

有する物質を除去するためにふるいにかけるなどして分類する。この粒径の大き過ぎる物質は例えばケイ酸塩など非硫化カルシウム物質に富んでゐる。1 実施態様において、前記粒径の大き過ぎる物質の少なくとも 1 部、例えば、10 - 100 重量%は硫黄含有重液炭化水素供給燃料及び／または硫黄含有固体炭素供給燃料と混合され部分酸化ガス発生機の反応区域へ灰融解温度調節剤として導入される。

1 実施態様において、第 2 反応区域からの熱い生製造ガス混合物は次の工程により冷却浄化される。すなわち、(1)前記熱い生製造ガス混合物を液体炭化水素燃料冷却洗浄剤と接触させてフライアッシュと硫化カルシウムが液体炭化水素燃料に含有されて成るスラリーを生成し；(2)前記スラリーの水分を蒸発させて例えば H₂S 及び酸化カルシウムなど硫黄含有ガスを生成し；硫黄を除去したカルシウム含有スラリーを第 2 反応区域へ再循環する。硫黄は蒸気と H₂S の混合物から回収される。

は他のエネルギー利用装置を通過し、そこで温度は約 150 ° - 600 °F の範囲に下げられる。次にガス流は合成ガス、還元ガスまたは燃料ガスとして個々の使用目的によつてガス洗浄、メタン生成反応、精製などから成る追加工程を任意に選んで処理される。

鉄含有添加物が輻射冷却機へ直接導入される、あるいは、鉄含有またはカルシウム含有添加物を硫黄含有液体炭化水素及び／または固体炭素燃料の第 2 部分と混合して直接第 2 反応区域へ導入されるという前述の本発明方法のいずれかによつて得られる利点は次の通りである：

1. H₂ + CO 含有製造ガスは硫黄含有ガスの量を減らして生成される。
2. 輻射冷却機または第 2 反応区域 R₂ を通過するガス流は脱硫されるが、温度は 1000 °F 以上の高温に維持される。
3. 鉄含有またはカルシウム含有添加物の存在下における炭素と蒸気の触媒反応により反応速度を速めて追加の H₂ と酸化炭素ガスを生成する。

4. 部分酸化ガス発生機からの放出ガス流の顕熱は高温で有效地に利用され、脱硫反応を開始し実施するのに必要なエネルギーを供給する。
5. 部分酸化ガス発生機の滞留時間は短くなる。その結果、ガス発生機は小型化し、費用が節減できる。
6. ガス発生機の耐火性内張りは鉄含有またはカルシウム含有物質との接触により攻撃されない。
7. 低級固体燃料は費用をかけて品質の改良を行わないでも部分酸化ガス発生機への供給原料として使用できる。
8. 鉄含有またはカルシウム含有添加物は輻射冷却機または第2反応区域R₂において熱いガス流中の硫黄含有ガスと密接に混合される。液体担体が使用され蒸発すると、発生したばかりの汚染されない鉄含有またはカルシウム含有物質は高温で放出される。この活性状態で鉄含有またはカルシウム含有物質は密接に硫黄含有ガス及びスラグと混合し接触する。R₂における脱流及び他の反応の転換速度は増加する。

へ導入すると同時に、灰融解温度調節剤または灰軟化温度添加物が硫黄含有液体炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料と混合して部分酸化反応区域または第1反応区域R₁へ導入される。この方法で融解スラグの少なくとも1部、例えば約10-75重量%が輻射冷却機または第2反応区域R₂へ入る前に熱い生放出ガス流から除去される。この場合、ガス発生機への供給混合物に含まれる灰融解温度調節剤または灰軟化温度添加物の供給燃料中の灰に対する重量比は約0.5-1.0、例えば約2-5の範囲である。灰融解温度調節剤または灰軟化温度添加物は前に述べた鉄含有またはカルシウム含有添加物の1部、例えば約1-75重量%、例えば5-25重量%（鉄含有添加物に対して）である。

さらに別の実施態様において、炭素とH₂OまたはCO₂との反応用のアルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属触媒が硫黄含有液体炭化水素燃料及び／または固体炭素燃料及びカルシウム含有添加物と混合して第2反応区域R₂へ導入され

9. 輻射冷却機または第2反応区域R₂を通過する放出ガス流に含有される融解スラグの分離は容易に行われる。少量の鉄含有またはカルシウム含有添加物及び／または新たに生成された酸素硫化鉄または硫化カルシウムは融解スラグ中の粘土物質と反応し、例えば不溶性フェロアルミニノケイ酸カリウムまたはアルミニノケイ酸カリウムを生成する。スラグの融点は低下し、その流动性は増加する。1実施態様において、順流式垂直輻射冷却機または第2反応区域R₂の下方部分で、逆流融解スラグは容易にガス流から分離し、輻射冷却機または第2反応区域の底部に置かれたスラグ室へ滴下する。スラグ室の底には水が溜められているか、または乾燥している。輻射冷却機または第2反応区域の残りのうち、ガス流の温度は燃料中の灰の軟化温度以下になり微粒子酸素硫化鉄またはフライアッシュ及び微粒子硫化カルシウムはガス流に乗つて輻射冷却機または第2反応区域R₂を出る。

別の実施態様において、鉄含有またはカルシウム含有添加物を輻射冷却機または第2反応区域R₂

る。触媒は含有される炭素重量に対して約5-50重量%、例えば約10-20重量%である。第2反応区域R₂を通過する熱いガス流中の炭素に対するH₂O及び／またはCO₂のモル比は約0.7-25.0以上、例えば約1.0-2.0、約1.5-6の範囲である。必要のないHCN及びHC₂はアルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属触媒の存在下で加水分解される。アルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属成分は元素の周期律表IA族及び／またはIIA族の金属から選ばれる。

1実施態様において、硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料には最小量の5.0重量%のバナジウム、最小量の2.0重量%のニッケル及びケイ素が含まれる。これらの燃料中の灰に含まれる面倒なバナジウム及びニッケル成分は、新たに供給される硫黄含有燃料原料のケイ素含有量が比較的低い場合には鉄含有添加物から成る添加物Aを、あるいは、該ケイ素含有量が比較的高い場合には鉄及びカルシウム含有添加物から成る添加物Bを硫黄含有燃料原料の新たに供

給部分と混合して第1反応区域R₁へまたは第1及び第2反応区域R₁及びR₂へ導入することによりスラグ中に除去される。添加物A及びBに関してさらに情報を得るためにここに参考として引用する同時譲渡米国特許4,668,428及び4,668,429を参照する。

さらに、この実施態様の1実施例は次の工程から成る脱硫化合成ガス、燃料ガスまたは還元ガスを連続的に製造する方法に関する：

(1) 灰に最小量の5.0重量%のバナジウム、最小量の2.0重量%のニッケル及びケイ素が含まれる硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料の第1部分を前記燃料原料のケイ素含有量が約350ppm以下の場合には鉄含有添加物から成る添加物Aと、あるいは前記燃料原料のケイ素含有量が約400ppm以上である場合に鉄及びカルシウム含有添加物から成る添加物Bと混合し；ガス発生機の第1自由流耐火物内張り反応区域で、約1900°F-2900°Fの範囲の第1反応区域の灰の軟化温度以上の自発温度で、約2-250

気圧の範囲の圧力、温度調節剤の存在下、前記混合物を遊離酸素含有ガスと部分酸化により反応させて、H₂, CO, CO₂, H₂S, COS；及び少なくとも1個のH₂O, N₂, CH₄, NH₃, Aから成る部類から選ばれる気体物質；微粒子炭素、もしあれば未反応燃料、及びスラグから成る同伴物質を含有する熱い合成ガス、還元ガスまたは燃料ガス流を生成するが、その場合に充分に添加物AまたはBを第1反応区域へ導入し、添加物Aが使用される場合は鉄原子を、あるいは、添加物Bが使用される場合は鉄とカルシウムの原子を、第1反応区域の硫黄原子数の約1.0-1.8倍と該区域の灰に含まれるケイ素の原子数の約0.3-1.2倍を合計した量になるように供給する；

(2) (1)からの熱いガス流の少なくとも1部を前記硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料の第2部分と、前記燃料原料のケイ素含有量が350ppm以下の場合には鉄含有添加物から成る添加物Aまたは前記ケイ素含有量が約400ppm以上である場合には鉄及びカルシウム

含有添加物から成る添加物Bと混合して第2の遡るものない自由流動耐火性内張り反応区域を通過させ；そこで充分に添加物AまたはBを第2反応区域へ導入して添加物Aが使用される場合には鉄の原子を、あるいは、添加物Bが使用される場合には鉄とカルシウムの原子を、硫黄含有燃料の第2部分の硫黄の原子数と第2反応区域の硫黄含有ガス中の硫黄の原子数を合計した数の約1.0-1.8倍と前記硫黄含有燃料の第2部分からの灰に含まれるケイ素の原子数の約0.3-1.2倍とを合計した量になるように供給し；第1及び第2反応区域の灰1に対する添加物AまたはBの重量比は約1.0-10.0の範囲であり、バナジウムの1重量部あたり添加物Aの場合少なくとも10重量部の鉄が含有され、添加物Bの場合少なくとも10重量部の鉄とカルシウムが含有される；

(3) 前記硫黄含有燃料の第2部分を前記第2反応区域で揮発させ；さらに追加遊離酸素含有ガスを加えずに約1000°F-2850°Fの範囲の温度で前記第2反応区域において (i) H₂O及び／また

はCO₂と前記燃料の第2部分からの炭素、微粒子炭素、もしあれば未反応燃料からの炭素と反応させて追加のH₂と炭素酸化物と同伴融解スラグを生成し；(ii)前記添加物AまたはBと工程(1)及び(2)で得られたガス流中の硫黄含有ガスと反応させて酸素硫化鉄から成る微粒子物質と添加物Bと共に硫化カルシウムを生成する；前記第2反応区域において添加物Aが使用される場合に前記鉄含有添加物は供給原料からの前記ニッケル成分と硫黄の少なくとも1部分と結合し、第2反応区域からバナジウム含有酸化物ラス及びスピネル及び他の灰成分及び耐火物質の少なくとも一部を集めて運ぶ液相洗浄剤を生成する；添加物Bが使用される場合に前記鉄含有及びカルシウム含有添加物の各々の部分が(I)前記ニッケル、カルシウム、硫黄の1部と結合し、バナジウム含有酸化物ラス及びスピネル及び他の灰成分及び耐火物の1部分を集めて運ぶ液相洗浄剤を生成する；前記各々の部分が(II)前記ニッケル、カルシウム、ケイ素の1部と結合し、前記バナジウム含有酸化物ラス及びスピネ

ル及び他の灰成分の残りの部分の実質的に全てを溶かして融解スラグを生成する液体酸化物—ケイ酸塩相を生成させる；

(4) 前記第2反応区域から合成ガス流、還元ガス流、または燃料ガス流を排出する；(1)及び(2)において前記添加物AまたはBを導入しないで得られた製造ガス流と比べて、(4)から排出されたガス流では硫黄含有ガスの量が減少し、 H_2 + 炭素酸化物、酸素硫化鉄及び硫化カルシウム微粒子物質の量が増加する。

この実施態様の別の実施例において、カルシウム含有添加物は前記硫黄含有燃料の第2部分と混合されて、これまで述べたと同様に H_2O 及び／または CO_2 と共に第2反応区域へ導入される。

1 実施態様において、第1反応区域からの放出ガス流中の融解スラグの少なくとも1部は第2反応区域へに入る前に除去される。

さらに、この実施例は次の工程から成る脱硫合成ガス、脱硫燃料ガスまたは脱硫還元ガスを連続的に製造する方法に関する：

添加物Aが使用される場合は鉄原子を、あるいは、添加物Bが使用される場合は鉄とカルシウムの原子を、第1反応区域の硫黄の原子数の約1.0—

1.8倍と第2反応区域の灰に含まれるケイ素の原子数の約0.3—1.2倍を合計した量になるよう供給し；添加物Aが使用される場合はバナジウム1重量部あたり少なくとも10重量部の鉄が含有され、または添加物Bが使用される場合は少なくとも10重量部の鉄とカルシウムが含有される；

(2) (1)からの熱いガス流の少なくとも1部を前記硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料の第2部分及びカルシウム含有添加物と混合して第2の遮るものなく自由に流れる耐火物で内張りして反応区域を通過させ；そこで充分にカルシウム含有添加物を第2反応区域へ導入し第2反応区域の硫黄原子数の約1.0—1.8倍と前記硫黄含有燃料の第2部分からの灰に含まれるケイ素の原子数の約1.0—2.0倍を合計した量のカルシウム原子を供給し、第2反応区域の炭素に対する H_2O 及び／または CO_2 のモル比が約0.7

(1) 灰に最小量の5.0重量%のバナジウム、最小量の2.0重量%のニッケル及びケイ素が含まれる硫黄含有重液炭化水素燃料及び／または硫黄含有固体炭素燃料の第1部分を前記燃料原料のケイ素含有量が約350ppm以下の場合には鉄含有添加物から成る添加物Aと、あるいは前記燃料原料のケイ素含有量が約400ppm以上である場合に鉄及びカルシウム含有添加物から成る添加物Bと混合し；ガス発生機の第1自由流耐火物内張り反応区域で約1900°F—2900°Fの範囲で第1反応区域における灰の軟化温度以上の自発温度で、約2—250気圧の範囲の圧力、温度調節剤の存在下、前記混合物を遊離酸素含有ガスと部分酸化により反応させて、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2S 、 COS ：及び少なくとも1個の H_2O 、 N_2 、 CH_4 、 NH_3 、Aから成る部類から選ばれる気体物質；微粒子炭素、もしあれば未反応燃料、スラグから成る同件物質を含有する熱い合成ガス流、熱い還元ガス流、または熱い燃料ガス流を生成するが、その場合に充分に添加物AまたはBを第1反応区域へ導入し、

—250の範囲であり、第2反応区域の灰1に対するカルシウム含有添加物の重量比が約1.0—10.0の範囲である；

(3) 前記硫黄含有燃料の第2部分を撃発させ、前記第2反応区域でさらに遊離酸素含有ガスを追加しないで第1反応区域より低く灰軟化温度より低い温度で、(i) H_2O 及び／または CO_2 を前記燃料の第2部分からの炭素と反応させて追加の H_2 と炭素酸化物を生成し、(ii)前記カルシウム含有添加物と工程(1)と(2)で得られたガス流中の硫黄含有ガスと反応させ硫化カルシウムから成る微粒子物質を生成し、前記第2反応区域で前記新たに生成された微粒子物質の1部及び／またはカルシウム一含有添加物をスラグ及び／または灰と結合して灰軟化温度の上昇したフライアッシュを生成する；(4) 前記第2反応区域から合成ガス流、還元ガス流、または燃料ガス流を同伴フライアッシュと共に排出する；(2)で前記カルシウム含有添加物を導入しないで得られたガス流と比べると、第2反応区域から排出されたガス流では硫黄含有ガスの量

が減少し、 $H_2 +$ 炭素酸化物、硫化カルシウム含有微粒子物質の量が増加する。

前述の実施態様の前記2つの実施例における鉄含有添加物Aは酸化物、炭酸塩、カルボニル、硝酸塩及びこれらの混合物から成る部類から選ばれる鉄化合物を含有する。鉄及びカルシウム含有添加物Bは酸化物、炭酸塩、硝酸塩及びこれらの混合物から成る部類から選ばれる鉄及びカルシウム化合物を含有する。

前記添加物A及びBの鉄含有部分はナフテン酸塩、シユウ酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、安息香酸塩、オレイン酸塩、酒石酸塩、及びこれらの混合物から成る部類から選ばれるフェロまたはフェリ有機化合物である。例えば、添加物AまたはBの鉄含有部分は酸化鉄であり；添加物Bにおいて前記酸化鉄は酸化カルシウムと混合する。添加物AまたはBには、マグネシウム、クロム、これらの混合物から成る元素の部類から選ばれる追加物質化合物が前記鉄含有添加物の約1.0-1.0.0重量%の合計量含有される。鉄含有添加物Aは約30.0

-100.0重量%の鉄化合物から成る。鉄及びカルシウム含有添加物Bは約3.0.0-9.0.0重量%の鉄化合物、好ましくは酸化鉄から成り、残りは実質的にカルシウム化合物、好ましくは酸化カルシウムから成る。ニッケル及びバナジウム含有灰供給原料を有する硫黄含有重液炭化水素燃料は石油留出物、抜頭原油、全原油、アスファルト、コールタール、石炭由来油、けつ岩油、タールサンドオイル、及びそれらの混合物からの原油残留物から成る部類から選ばれる。1実施態様において、ニッケル及びバナジウム含有灰を有する硫黄含有固体炭素燃料は石油コークスである。前記供給原料に含まれる実質的に全ての硫黄は添加物Aと鉄で鉄とニッケルの硫化物、添加物Bでニッケルとカルシウムの硫化物に転換され、スラグに含まれて第1反応区域を出る。添加物AまたはB及び(1)からの供給原料の混合物は約210μ-37μの範囲またはそれ以下のASTM E-11標準ふるい指示の粒径を有する。前述の液相洗浄剤は実質的に硫化鉄約7.5-9.5重量%、硫化ニッケル約0.5-3.0

重量%、酸化鉄約2-9重量%から成る。

第1及び第2反応区域は遮るものない自由に流れる垂直な円筒形の2個の室であり、反応生成物が第1反応区域を下方にまたは上方向に通過し、次に第2反応区域を下方にまたは上方向に通過する。例えば、第1及び第2反応区域が同圧容器に設置された2個の順流式同軸耐火物内張り自由流室である。さもなければ、第1及び第2反応区域が同圧容器に設置された2個の逆流式同軸室である。ここに参考のため引用する同時譲渡米国特許4,328,006に示される装置で行われるような1実施態様においては、第2反応区域4または4.6へ送られる前に、第1反応区域からの熱い放出ガス流で運ばれる融解スラグの少なくとも1部は熱いガス流から分離される。

これまで述べた本発明の修正及び変更は発明の範囲を逸脱することなく行われるので、本発明は特許請求の範囲によつてのみ限定される。

特許出願人 テキサコ・デベロップメント・コーポレーション

代理人 山川政樹(ほか2名)

第1頁の続き

優先権主張 ②1987年9月28日③米国(ＵＳ)④101519
②1987年10月13日③米国(ＵＳ)④107065

⑦発明者 ロジヤー・ジーン・コ アメリカ合衆国 12590 ニューヨーク州・ワッピンジャ
アピールス ー クオールス・パイン リツジ ドライブ・(番地な
し)