

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-137802

⑪ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月22日

C 01 B 3/36

7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 合成ガスの製造方法

⑯ 特 願 昭58-248930

⑰ 出 願 昭58(1983)12月26日

⑱ 発 明 者 神 道 克 生 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市事業所内
 ⑲ 発 明 者 菊 地 一 男 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市事業所内
 ⑳ 発 明 者 伊 藤 希 史 也 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市事業所内
 ㉑ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 古川 秀利 外1名

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) 炭化水素を炉内で分子状酸素及び水蒸気の存在下部分酸化反応せしめて合成ガスを製造する方法において、該部分酸化反応を該炭化水素1トン当り4~5 NM³の窒素ガス共存下に行わせることを特徴とする合成ガスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、炭化水素を炉内で分子状酸素及び水蒸気の存在下部分酸化反応せしめて合成ガスを製造する方法に関するものである。

本発明の方法によれば、合成ガス発生装置の腐蝕を抑制して合成ガスを製造することができる。

従来から炭化水素を原料とした合成ガス製造方法として、部分酸化反応を応用したシエル法、テキサコ法等が知られている。これらの部分酸化法の特徴は、原料の炭化水素を水蒸気存在下、分子

状酸素で部分酸化反応せしめてガス化させることにある。この製造された粗合成ガス中には、原料炭化水素中に含有される不純物、即ち硫黄分、窒素分が合成ガス製造条件下に、これらの水素化物として硫化水素やアンモニアに変換されて、粗合成ガス中に不純成分として含まれてくる。同時に平衡に達した副生カーボンの他に炭酸ガス、未反応水蒸気等も粗合成ガス中に不純物として同伴されてくる。

この粗合成ガスは冷却された後水を用いて洗浄され、上記同伴不純物を含むスラリー水と合成ガスに分離される。スラリー水には、粉状カーボンの略全量が含まれるが、アンモニア、硫化水素、炭酸ガス等のガスについては、その一部がスラリー水中に溶解し、その時の不純ガス成分の分圧如何より最終的にスラリー水の pH に影響を及ぼす。

一方、上述の様な合成ガス製造において副生するカーボンは導電性が特に優れるので、合成ガスの製造と併せて副生カーボンの品質向上等の研究が行われている。この副生カーボンの品質を向上

させる為に、従来原料炭化水素として用いられているC重油に替つて、元素分析により求めた炭素原子及び水素原子の重量組成の比(炭素原子/水素原子)が9以上、好ましくは12以上の炭化水素を原料として用いる場合、原料中に含有される窒素分が例えばC重油と比較して極めて低含量となる。この為、合成ガス中に副生するアンモニアガスと炭酸ガス及び硫化水素ガスとの分圧比が大きくなり、スラリー水中のpH値は5以下と著しく低い値を示す。これによつて発生装置のスラリー水の存在する部位の機器に酸腐食をもたらすため、その腐食を防止するには経済的に高価な耐食性材料を選ぶ等の対策が必要となつていた。

本発明者等は、原料炭化水素中の窒素分が低含量の場合に、スラリー水のpH値が低くなり、装置腐蝕を起こす問題を解決すべく鋭意検討を行い本発明を完成した。

即ち、本発明は、炭化水素を炉内で分子状酸素及び水蒸気の存在下部分酸化反応せしめて合成ガスを製造する方法において、該部分酸化反応を該

応は、炉内温度範囲が1200~1500℃、炉内圧力は10~80Kg/cm²、炉内へ供給される水蒸気の量が原料炭化水素1トン当り200~800Kgの条件で行われ、更に該部分酸化反応系に該炭化水素1トン当り3~7NM³、好ましくは4~5NM³の窒素ガスを供給してこれらの共存下に部分酸化反応が行われる。

この様な条件下に部分酸化反応を行うことにより、低窒素含有量の原料炭化水素を使用しても、スラリー水のpH値を7以上、好ましくは8以上に保持することができ、合成ガス製造装置の腐蝕の問題が解消される。

実験例1~8

原料炭化水素の性状が、

初留温度	180~190℃
10%留出温度	205~215℃
50%留出温度	250~260℃
97%留出温度	320~340℃
粘度(80℃)	約10 est
炭素原子/水素原子(重量比)	12.5

炭化水素1トン当り4~5NM³の窒素ガス共存下に行わせることを特徴とする合成ガスの製造方法を提供するものである。

本発明の方法が適用される部分酸化炉は、シエル炉、テキサコ炉等であるが、シエル炉が特に好適である。

本発明の方法に供給せらるる原料炭化水素としては、一般にメタンを多量に含む天然ガス、原油、ナフサ、灯油、C重油等の重質油類、アスファルト等の他、好ましくは炭素原子/水素原子が重量比で9以上のカーボンオイル(芳香族系液状炭化水素にカーบอนを混合した液状炭化水素)、芳香族系液状炭化水素にC重油などを混合した混合オイルなどがあり、特に本発明の方法が適する原料は、炭素原子/水素原子が重量比で12以上のナフサの熱分解油(エチレンヘビーエンド)、エチレンヘビーエンドにカーบอนを混合したものである。

上記原料炭化水素を炉内で、分子状酸素及び水蒸気の存在下部分酸化反応させるが、部分酸化反

硫黄分 0.05 wt%

窒素分 0.01 wt%

なる窒素分、硫黄分の非常に少ないエチレンヘビーエンドをシエルガス化プロセスの炉に使用した。該炉内への供給酸素中に窒素ガスを表-1に示した量添加し、表-1に示す条件で該炉を運転した。

(以下余白)

特開昭60-137802(3)

得られた粗合成ガスを水洗塔に導き、給水量2.5トン/原料炭化水素1トンで向流により水洗し、合成ガスとスラリー水を得た。この時のスラリー水のpHは表-1に示した通りであつた。又、実験No 8で得られた合成ガスの組成は、一酸化炭素53.7容量%、水素42.0容量%、炭酸ガス3.4容量%、その他0.6容量%であり、スラリー水から回収した副生カーボンは収量65kg/原料炭化水素1トンで、そのDBP吸油量〔JIS-K6221に準拠して測定され、試料9gのカーボンにジブチルフタレート(DBP)が吸収される量<ml>を100gのカーボン中に換算した値〕は365ml/100gであつた。

特許出願人 三菱油化株式会社
 代理人 弁理士 古川 秀利
 代理人 弁理士 長谷 正久

表 - 1

項目	窒素ガス供給量*	炉内圧 (kg/cm ² -G)	炉内温度 (°C)	炉内へ供給する水蒸気量*	メタン濃度 (容量%)	スラリー水のpH
1	0	2.0	1380	43.0	0.3	4.5
2	"	3.0	"	"	"	4.5
3	2.3	2.0	"	"	"	6.6
4	"	3.0	"	"	"	6.8
5	3.7	2.0	"	"	"	7.4
6	"	3.0	"	"	"	7.6
7	5.0	2.0	"	"	"	7.9 8.1
8	"	3.0	"	"	"	8.2

*印：単位・NM³/原料炭化水素1トン