

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 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)

⑮ 発明の名称 合成ガスの製造法

⑯ 特 願 昭58-248931

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
⑲ 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
⑳ 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
㉑ 代 理 人	弁理士	古川 秀利	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

合成ガスの製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 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、該部分酸化反応炉に又は該炉の後の工程に該炭化水素1トン当り0.6～3Kgのアンモニアを供給して運転することを特徴とする合成ガスの製造法。

## 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、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

分子状酸素及び水蒸気の存在下部分酸化反応させ  
るが、部分酸化反応は、炉内温度範囲が1200  
~1500℃、炉内圧力は10~80Kg/cm<sup>2</sup>、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  
分酸化反応系に又は該炉の後の工程、例えば反応  
生成ガスの水洗工程等に該炭化水素1トン当り0.6  
~3Kg、好ましくは0.75~1Kgのアンモニアを  
供給して該反応を行わせる必要がある。

上記供給するアンモニア源としては、アンモニ  
アガス、アンモニア水等を用いることができる。

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1~6

原料炭化水素の性状が、

初留温度	180~190℃
10%留出温度	205~215℃

炉に又は該炉の後の工程に該炭化水素1トン当り  
0.6~3Kgのアンモニアを供給して運転すること  
を特徴とする合成ガスの製造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  
化水素にカーボン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ボンを混合したもの等  
である。

上記原料炭化水素を炉内で、酸素又は空気等の

50%留出温度	250~260℃
97%留出温度	320~340℃
粘度(80℃)	約10cst
炭素原子/水素原子(重量比)	12.5
硫黄分	0.05wt%
窒素分	0.01wt%

なる窒素分、硫黄分の非常に少いエチレンヘビ  
ーエンドをシエルガス化プロセスの炉に使用した。

該炉内へ供給される原料炭化水素に、25%ア  
ンモニア水をエマルジョン化して表-1に示す量  
を混合、供給し、該炉の炉内温度1380℃、炉  
内圧力20又は30Kg/cm<sup>2</sup>-G及び表-1に示す  
条件において反応させた。

(以下余白)

特開昭60-137803(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№6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のカーボン量に換算した値〕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 実験№	25%アンモニア 水供給量*	炉内 圧 (kg/cm <sup>2</sup> -G)	炉内 温度 (℃)	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	1.2	2.0	1380	430	0.3	5.5
2	"	3.0	"	430	0.3	5.4
3	2.7	2.0	"	430	0.3	7.6
4	"	3.0	"	430	0.3	7.5
5	3.0	2.0	"	430	0.3	8.2
6	"	3.0	"	430	0.3	8.1

\*印：単位、kg/原料炭化水素1トン