

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-45690

⑮ Int. Cl.⁴
C 10 J 3/00識別記号 庁内整理番号
7433-4H

⑯ 公開 昭和62年(1987)2月27日

審査請求 有 発明の数 1 (全8頁)

⑰ 発明の名称 水素及び一酸化炭素を含むガスの製造方法

⑱ 特 願 昭60-186439

⑲ 出 願 昭60(1985)8月23日

⑳ 発 明 者 猪 狩 倣 将 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

㉑ 発 明 者 横 山 正 一 郎 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 工業技術院化学技術研究所内

㉒ 発 明 者 井 上 晴 彦 東京都千代田区岩本町1丁目10番5号 クニミネ工業株式会社内

㉓ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

㉔ 復 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

㉕ 出 願 人 クニミネ工業株式会社 東京都千代田区岩本町1丁目10番5号

㉖ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

明 細 書

1. 発明の名称

水素及び一酸化炭素を含むガスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 有機物を吸着したマグネシア吸着剤を、非酸化性雰囲気中で、少なくとも600℃の温度で焼成し、該有機物をマグネシア吸着剤表面で熱分解することを特徴とする水素及び一酸化炭素を含むガスの製造方法。

(2) 該焼成後のマグネシア吸着剤を、酸化雰囲気下、温度400～550℃で焼成して再生する特許請求の範囲第1項の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、水素及び一酸化炭素を含むガスの製造方法に関するものである。

〔従来技術〕

従来、水素及び一酸化炭素を含む合成ガスは、一般に、水性ガス発生炉において、炭素と水蒸気とを反応させるか、又は炭化水素と水蒸気とを反

応させることによって製造されている。また、石炭を加熱ガス化することによっても、水素及び一酸化炭素を含むガスを得ることができる。しかしながら、これらの方法では、ガス製造コスト面において未だ問題が残り、製造コストのより安い合成ガスの製造方法の開発が望まれている。

〔目的〕

本発明は、前記従来技術とは全く異ったプロセスにより、水素と一酸化炭素を主成分とするガスを安価に製造し得る新規な方法を提供することを目的とする。

〔構成〕

本発明によれば、有機物を吸着したマグネシア吸着剤を、非酸化性雰囲気中で、少なくとも600℃の温度で焼成し、該有機物をマグネシア吸着剤表面で熱分解することを特徴とする水素及び一酸化炭素を含むガスの製造方法が提供される。

本発明におけるマグネシア吸着剤は従来公知のものであり、マグネシア形成可能なマグネシウム化合物、例えば、水酸化マグネシウム、炭酸マグ

ネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等をその形態に応じて、400~700℃の比較的低温で30分から数時間焼成することにより得ることができる。このマグネシア吸着剤は、通常、粉末状(平均粒径約1~10 μm)で用いられ、一般には、その98%以上が100メッシュ以下、好ましくは300メッシュ以下の粒度を有する。このマグネシア吸着剤は、マグネシア単独又は充填剤との混合物の形で用いられる。この場合、充填剤としては、耐火性の無機酸化物又は粘土鉱物の粉末が用いられ、従来公知のものが使用され、このようなものの具体例としては、例えば、珪藻土、パーライト、ゼオライト、カオリン、アルミナ、シリカ、チタニア、酸化鉄等が挙げられる。この充填剤は、通常、粉末状(平均粒径約4~15 μm)で用いられ、一般には、その98%以上が100メッシュ以下、好ましくは300メッシュ以下であるが、前記マグネシア吸着剤よりも大きな平均粒径で用いられるのが一般的である。

従来、このようなマグネシア吸着剤は、パルプ廃液、食品工場廃液等の有機物含有工場廃液や、

範囲の温度であるが、非酸化性雰囲気中での焼成ではそのようなことはなく、実際には、前記の非酸化性雰囲気中での焼成後、酸化性雰囲気中で400~550℃で短時間焼成することにより、十分な吸着能を有するマグネシア吸着剤に再生することができる。

本発明を工業的に実施する場合の基本プロセスは、マグネシア吸着剤を用いる有機物吸着工程と、その有機物を吸着したマグネシア吸着剤を非酸化性雰囲気中で焼成する吸着有機物熱分解工程と、吸着有機物の熱分解された後のマグネシア吸着剤を酸化性雰囲気中で焼成する吸着剤再生工程を含むものである。以下、各工程について詳述する。

〔有機物吸着工程〕

この工程は、有機物を含む水溶液をマグネシア吸着剤と接触させて、その有機物をマグネシア吸着剤に吸着させる工程である。実際には、従来一般に行われている、マグネシア吸着剤を用いる各種着色有機不純物含有水溶液の処理工程、例えば、精糖工場の糖液の清浄化処理や、パルプ工場廃液

糖液、ステビア抽出液等の着色有機不純物含有水溶液等の各種の有機物含有水溶液の吸着処理剤として用いられている。そして、このような有機物を吸着したマグネシア吸着剤は、吸着処理後、その吸着有機物を燃焼除去するために、酸化雰囲気中で400~550℃の温度で焼成される。

本発明者らは、前記マグネシア吸着剤による有機物含有水溶液の処理について長年研究を続けてきたが、今回、有機物を吸着したマグネシア吸着剤は、水素と一酸化炭素を含む合成ガス製造用原料として有効利用し得ることを見出した。即ち、この有機物を吸着したマグネシア吸着剤を非酸化性雰囲気中で焼成する時には、600℃以上の温度において、吸着有機物はマグネシア吸着剤表面上で円滑に熱分解されると共に、水素と一酸化炭素に富む熱分解ガスを多量生成する。しかも、意外なことには、この際に用いる600℃以上の焼成温度は、従来の有機物を吸着したマグネシア吸着剤の酸化雰囲気中での再生用の焼成温度400~550℃から見れば、高すぎて、再生温度として不適当な

の処理、ステビア葉抽出液の清浄化処理等の処理工程が、この有機物吸着工程に相当する。特に本発明の場合、水素及び一酸化炭素含有割合の高い熱分解ガスを多量発生する観点からすると、パルプ廃液のようなリグニンスルホン酸含有水溶液を吸着処理するのが好ましい。

〔吸着有機物熱分解工程〕

この工程は、前記有機物吸着工程で得られた有機物を吸着したマグネシア吸着剤を、非酸化性雰囲気中で、少なくとも600℃の温度、好ましくは700~800℃の温度で焼成する工程であり、この工程により、マグネシア吸着剤に吸着した有機物は熱分解を受ける。この場合、吸着有機物の熱分解は円滑に進行し、多量の熱分解ガスが得られるが、その理由は、有機物はマグネシア吸着剤に吸着された状態で熱分解を受け、その際にマグネシア吸着剤がその熱分解に対して触媒的作用と同時に、熱媒体としての作用を示すことによるものと考えられる。その上、有機物をマグネシア吸着剤に吸着させた状態で600℃以上の温度で熱分解させる

時には、意外なことには、熱分解ガス中に含まれる水素の割合が著しく増加する。このことは、熱分解ガスの工業的価値を著しく高めるもので、本発明の場合、焼成温度をコントロールすることにより、水素の割合を、ほぼ一酸化炭素と同等の割合にまで高めることが可能である。これに対し、有機物をマグネシア吸着剤に吸着させない状態で、そのまま単に熱分解しても、有機物のガス化熱分解率は低く、水素と一酸化炭素に富む熱分解ガスを収率よく得ることはできない。

前記、熱分解工程で用いる非酸化性雰囲気は、窒素ガスやアルゴンガス、水素ガス等の不活性ガスを用いて形成し得る他、燃焼廃ガス等を用いて形成することができ、また、得られた熱分解ガスを循環して形成することもできる。場合によっては、減圧ないし真空条件を採用することも可能である。一般的には、雰囲気中の酸素濃度を5容量%以下、好ましくは0.1容量%以下に保持すればよい。

また、おどろくことに、吸着工程から得られた

上あればよい。

〔効果〕

本発明により得られる熱分解ガスは、主成分として、水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を含むものであり、しかも、有機物の熱分解ガスでありながら、水素の割合が多いという特徴を有する。その上、本発明で用いるガス製造原料は、従来の合成ガスの製造に用いられる石炭や、炭化水素(メタンや、ナフサ等)とは異なり、吸着剤に吸着された有機物、即ち、工場廃液等に含まれる公害性の有機不純物であることから、本発明は、公害性物質の無害化処理ということができ、得られる熱分解ガスはその副産物として認識し得るものである。

本発明で得られるガスは、前記したように、水素と一酸化炭素と二酸化炭素を主成分とするもの、即ち、従来の水性ガス化反応により得られる合成ガスと類似の組成を有するものである。従って、本発明により得られるガスは、従来の合成ガスと同様に、脱炭酸処理して、水素と一酸化炭素を主

有機物を吸着したマグネシア吸着剤の水スラリーを脱水するために、加圧脱水のみで乾燥工程を省略した場合とか、ある程度の乾燥でとどめた場合は、脱水ケーキ中の含水率が上昇する。この状態で同上の分解を行うと、絶乾状態の場合より著しく水素の割合を向上させることができる。ケーキの水分は少くとも30%(w/w)以上、好ましくは40から80%に保持すればよい。

〔吸着剤再生工程〕

この工程は、前記熱分解工程終了後のマグネシア吸着剤を、酸化性雰囲気中で、温度400~550℃、好ましくは、450~500℃程度で焼成する工程であり、この工程により、吸着剤は再生され、再び前記有機物吸着工程におけるマグネシア吸着剤として使用可能なものとなる。前記熱分解工程からの吸着剤には、熱分解残渣としての炭素分や、タール分が付着しているが、この再生工程により、それらの残渣分は燃焼除去される。酸化性雰囲気としては、通常、空気が用いられ、一般には、酸素濃度は特に限定されないが、燃焼排ガス中1%以

成分とするガスとし、メタノール合成用ガスとして有効利用することができるし、また、シフト反応処理して、ガス中に含まれる一酸化炭素を二酸化炭素とした後、脱炭酸処理して、水素を主成分とするガスとして、種々の分野に利用することができる。

〔実施例〕

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1

市販の粉末状マグネシア吸着剤(水酸化マグネシウムを温度500℃で焼成したものを)を用いて、廃糖蜜水溶液(有機物含量25重量%)を吸着処理した。この場合の処理は、廃糖蜜水溶液に対し、6重量%のマグネシア吸着剤を添加し、60℃で1時間攪拌することによって行った。この吸着処理後、吸着剤を濾過分離し、60℃の温水で洗浄し、次いで遠心処理により脱水し、温度105℃で乾燥した。得られた吸着剤に吸着された有機物量は、吸着剤(MgO)を基準として、40重量%であった。

次に、この有機物を吸着した吸着剤を、実験に際し、105℃で再乾燥し、乳鉢で粉碎した後、熱分解処理に付した、この場合、熱分解処理は、キャリアーガスとして、アルゴンを流通させた電気炉において、試料ポートに入れたサンプル(約5mg)を、60秒間高温に加熱焼成し、生成した熱分解ガスを連続的にガスクロマトグラフィーにより分析することによって行った。その結果を表-1の実験No.1~6に示す。

また、比較のために、廃糖密を105℃で乾固して得た固形物(約5mg)を前記と同様にして熱分解処理した。その結果を表-1の実験No.7、8に示す。

なお、以下の表において示すガス化分解率は、吸着有機物に対する生成ガスの割合(重量%)を示し、ガス発生量は、吸着有機物1kg当りのガス発生量(ℓ)を示す。また、その他のガスには、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、アセチレン等の炭化水素ガスが含まれる。

表-1

実験 No.	焼成温度 (℃)	ガス化分解率 (重量%)	ガス発生量 (ℓ/kg)	生成ガス組成(Vol%)				
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	その他
1	550	35.2	287.13	10.1	13.3	63.5	7.5	5.6
2	600	43.1	376.03	15.2	14.7	55.1	8.7	6.3
3	650	45.2	417.06	19.2	16.0	48.9	9.3	6.6
4	700	50.8	482.04	19.7	19.1	43.4	10.9	6.9
5	750	53.6	514.05	19.6	20.8	41.2	11.8	6.6
6	800	55.3	545.72	21.0	24.6	37.1	11.6	5.7
7	500		126.50	10.8	24.7	52.2	8.2	4.1
8	700		368.11	20.3	36.4	23.6	13.0	6.7

実施例 2

亜硫酸パルプ黒液(固形分13.88%)に対し、実施例1で示したマグネシア吸着剤8重量%添加し、攪拌しながら60℃で1時間吸着処理を行った。この吸着処理後、吸着剤を濾過分離し、次いで遠心処理により脱水し、温度105℃で乾燥した。得られた吸着剤に吸着された有機物量は、吸着剤(MgO)を基準として、17.0重量%であった。

次に、この有機物を吸着した吸着剤を実施例1と同様にして熱分解処理に付した。その結果を表-2の実験No.1~6に示す。

また、比較のために、パルプ黒液を105℃で乾燥して得た固形物を前記と同様にして熱分解処理した。その結果を表-2の実験No.7、8に示す。

表 - 2

実験 No.	焼成温度 (℃)	ガス化分解率 (重量%)	ガス発生量 (l/kg)	生成ガス組成(Vol%)				
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	その他
1	550	45.1	390.36	15.8	14.3	62.7	5.4	1.8
2	600	56.1	530.83	22.4	16.4	53.0	6.1	2.2
3	650	60.2	612.17	27.5	21.1	43.7	5.9	1.8
4	700	75.4	803.94	29.7	27.0	35.1	6.2	2.0
5	750	79.1	844.00	29.0	29.7	32.8	6.6	1.9
6	800	83.6	906.79	29.8	31.7	30.0	6.7	1.8
7	500		84.32	2.9	36.6	39.4	17.9	3.2
8	700		235.87	12.9	39.4	26.7	15.6	5.4

実施例 3

実施例2で用いた有機物を吸着した吸着剤に水を加えて湿潤させたものを実施例1と同様に熱分解処理に付した。その結果を表-3の実験Na1~3に示す。なお、Na1は絶乾状態、Na2はそのものを飽和水蒸気中で吸湿させた場合、またNa3は、水を加えて調製した場合である。

表-3

実験Na	吸着剤水分(%)	ガス発生量(ℓ/kg)	生成ガス組成(Vol.%)				
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	その他
1	0.0	906.79	29.8	31.7	30.0	6.7	1.8
2	18.0	937.58	27.2	31.4	32.2	7.3	1.9
3	61.1	1379.02	38.5	20.0	34.9	5.3	1.3

実施例 4

前記実施例2の熱分解処理の実験No.2、4及び6で得られた熱分解残渣(炭素分、タール分)を含む吸着剤を、450℃で空気中で20分間焼成し、熱分解残渣を燃焼除去して、それぞれ再生吸着剤A-2、A-4、A-6を得た。

次に、このようにして得た再生吸着剤を用いて、その吸着能を試験した。この場合の吸着能の試験

は、モデル廃水として、リグニンスルホン酸ナトリウム0.2重量%含む水溶液に再生吸着剤0.25重量%添加し、攪拌下、室温で1時間吸着処理することによって行った。その結果を、新鮮吸着剤を100とする相対吸着能として、次表に示す。

表-4

吸着剤Na	相 対 吸 着 能
A-2	105~120
A-4	95~102
A-6	100~105

表-4に示した結果から、本発明の熱分解工程から得られた吸着剤を酸化雰囲気中で焼成して得た再生吸着剤は、十分な吸着能を有することがわかる。

特許出願人 工業技術院長 等々力 達 (ほか1名)
復代理人 弁理士 池浦敏明

手 形 利 正 書

昭和61年6月2日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第186439号

2. 発明の名称

水素及び一酸化炭素を含むガスの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
氏 名 (114) 工業技術院長 等々力 達 (ほか1名)

4. 復代理人 〒151

住 所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号
第一西脇ビル113号
氏 名 (7450) 弁理士 池浦敏明
電話 (370) 2533 番

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

本願明細書中において次の通り補正を行います。

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正します。
- (2) 第6頁第10行の「600℃の温度、」と、「好ましくは」との間に、「通常600~1000℃、」を挿入します。
- (3) 第8頁第7行の「以上、」と、「好ましくは」との間に、「通常30~90%、」を挿入します。
- (4) 第11頁第9行の「1~6」を、「1~8」に訂正します。
- (5) 第11頁第12行の「No7,8」を、「No9,10」に訂正します。
- (6) 第12頁の表-1を次の通り訂正します。

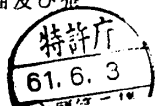


表-1

実験 No	焼成温度 (°C)	ガス化分解率 (重量%)	ガス発生量 (ℓ/kg)	生成ガス組成 (Vol%)				
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	その他
1	550	35.2	287.13	10.1	13.3	63.5	7.5	5.6
2	600	43.1	376.03	15.2	14.7	55.1	8.7	6.3
3	650	45.2	417.06	19.2	16.0	48.9	9.3	6.6
4	700	50.8	482.04	19.7	19.1	43.4	10.9	6.9
5	750	53.6	514.05	19.6	20.8	41.2	11.8	6.6
6	800	55.3	545.72	21.0	24.6	37.1	11.6	5.7
7	900	66.9	582.32	23.6	24.3	34.2	13.4	4.5
8	1000	73.0	701.13	31.2	23.0	31.0	12.7	2.1
9	500		126.50	10.8	24.7	52.2	8.2	4.1
10	700		368.11	20.3	36.4	23.6	13.0	6.7

表-2

実験 No	焼成温度 (°C)	ガス化分解率 (重量%)	ガス発生量 (ℓ/kg)	生成ガス組成 (Vol%)				
				H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	その他
1	550	45.1	390.36	15.8	14.3	62.7	5.4	1.8
2	600	56.1	530.83	22.4	16.4	53.0	6.1	2.2
3	650	60.2	612.17	27.5	21.1	43.7	5.9	1.8
4	700	75.4	803.94	29.7	27.0	35.1	6.2	2.0
5	750	79.1	844.00	29.0	29.7	32.8	6.6	1.9
6	800	83.6	906.79	29.8	31.7	30.0	6.7	1.8
7	900	117.0	1093.6	29.0	35.4	27.1	7.0	1.5
8	1000	114.9	1103.48	31.0	33.6	26.8	7.5	1.1
9	500		84.32	2.9	36.6	39.4	17.9	3.2
10	700		235.87	12.9	39.4	26.7	15.6	5.4

- (7) 第13頁下から第4行の「1~6」を、「1~8」に訂正します。
- (8) 第13頁末行の「No7,8」を、「No9,10」に訂正します。
- (9) 第14頁の表-2を次の通り訂正します。

- (10) 第15頁第3行の「同様に熱分解」を、「同様に800℃で熱分解」に訂正します。
- (11) 第16頁の末行の実施例4の後に、次の実施例5を追加します。

「実施例5

実施例1で用いた有機物を吸着した吸着剤において、その含水率を変化させたものを実施例1と同様にして温度900℃で熱分解処理に付した。その結果を次表に示す。

表-4

実験 No	吸着剤 水分(%)	ガス発生量 (ℓ/kg)	生成ガス組成 (Vol%)			
			H ₂	CO	CO ₂	その他
1	0	733	21.0	28.1	33.1	17.1
2	38	709.3	21.4	23.3	36.2	19.1
3	49	755.0	24.0	24.4	33.4	18.2
4	62	1286.3	30.5	33.0	24.9	11.6
5	83	1632.8	40.6	23.9	26.1	9.4

「特許請求の範囲

(1) 有機物を吸着したマグネシア吸着剤を、非酸化性雰囲気中で、少なくとも600℃の温度で焼成し、該有機物をマグネシア吸着剤表面で熱分解することを特徴とする水素及び一酸化炭素を含むガスの製造方法。

(2) 該有機物を吸着したマグネシア吸着剤が30～90重量%の水を含有する特許請求の範囲第1項の方法。

(3) 該焼成後のマグネシア吸着剤を、酸化雰囲気下、温度400～550℃で焼成して再生する特許請求の範囲第1項の方法。」