

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3602268号  
(P3602268)

(45) 発行日 平成16年12月15日(2004.12.15)

(24) 登録日 平成16年10月1日(2004.10.1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

B O 1 D 53/86

B O 1 D 53/36

D

C O 1 B 17/04

C O 1 B 17/04

V

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-185212	(73) 特許権者	000004411
(22) 出願日	平成8年7月15日(1996.7.15)		日揮株式会社
(65) 公開番号	特開平10-28837		東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(43) 公開日	平成10年2月3日(1998.2.3)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成10年4月23日(1998.4.23)		弁理士 志賀 正武
審査番号	不服2001-19814(P2001-19814/J1)	(74) 代理人	100108578
審査請求日	平成13年11月5日(2001.11.5)		弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然ガス等に含まれる硫黄化合物の除去方法およびその装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

天然ガス等から分離された硫化水素などの硫黄化合物を含有する不純物ガスを濃縮分離工程に送り、ここで不純物ガス中に含まれる硫化水素を主体とする濃縮ガスと残余成分からなる残余ガスとに分離し、

上記濃縮ガスをクラウス反応工程に送り、ここで硫化水素を硫黄単体として回収し、上記残余ガスとクラウス反応工程から排出されるオフガスとをテールガス処理工程に送り、ここで必要反応温度まで加熱し、ついで触媒存在下に水素化してこれらガス中に含まれる硫黄化合物を硫化水素とし、この硫化水素を分離して上記クラウス反応工程に戻すことを特徴とする天然ガス等に含まれる硫黄化合物の除去方法。

10

【請求項2】

請求項1記載の除去方法において、上記残余ガスを第2のテールガス処理工程に送り、ここで必要反応温度まで加熱し、ついで触媒存在下に水素化してこのガスに含まれる硫黄化合物を硫化水素とし、この硫化水素を上記クラウス反応工程に戻すことを特徴とする天然ガス等に含まれる硫黄化合物の除去方法。

【請求項3】

天然ガス等から分離された硫化水素などの硫黄化合物を含有する不純物ガスを、これに含まれる硫化水素を主体とする濃縮ガスと残余成分からなる残余ガスとに分離する濃縮分離装置と、

この濃縮分離装置からの濃縮ガス中の硫化水素をクラウス反応により硫黄単体として回収

20

するクラウス反応装置と、

このクラウス反応装置からのオフガスと上記濃縮分離装置からの残余ガスを必要反応温度まで加熱し、ついで触媒存在下に水素化して、これらガス中に含まれる硫黄化合物を硫化水素とし、この硫化水素を分離して上記クラウス反応装置へ戻すテールガス処理装置を設けたことを特徴とする天然ガス等に含まれる硫黄化合物の除去装置。

【請求項4】

請求項3記載の除去装置において、上記濃縮分離装置からの残余ガスのみを必要反応温度まで加熱し、ついで触媒存在下に水素化して、このガス中に含まれる硫黄化合物を硫化水素とし、この硫化水素を上記クラウス反応装置へ戻す第2のテールガス処理装置を付設したことを特徴とする天然ガス等に含まれる硫黄化合物の除去装置。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、天然ガス、石油随伴ガス、合成ガス、プロセスガス、石炭ガス化ガス、重油ガス化ガスなど（以下、本発明では天然ガス等と略記する。）に含まれる硫化水素（ $H_2S$ ）、メルカプタン、硫黄酸化物などの硫黄化合物を除去する方法およびその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

天然ガス等に随伴される不純物ガスとしては、二酸化炭素（ $CO_2$ ）、 $H_2S$ 、 $CO_2S$ 、メルカプタン、重質炭化水素などがあり、これら不純物ガスは天然ガス等の採掘品位の低下などに伴い、近年漸次増加の傾向にあり、これらを除去、精製して製品ガスとする必要がある。

20

【0003】

一方、ガス中に含まれる $H_2S$ を除去する方法として、クラウス反応によるものがある。このクラウス反応は、ガス中の $H_2S$ の一部を酸化して $SO_2$ とし、この $SO_2$ と残部の $H_2S$ とを反応させて硫黄単体を分離回収することにより、ガス中の $H_2S$ を除去するものである。

また、クラウス反応後のオフガスに含まれる残余の $SO_2$ を触媒存在下に水素化して $H_2S$ とし、これをクラウス反応装置に戻して、硫黄分の除去率を高める方法も知られている。

30

【0004】

ところで、天然ガス等に随伴される不純物成分としては、上述のように $H_2S$ 以外の種々の成分が含まれており、天然ガス等からこのような不純物ガスを分離し、この不純物ガスをクラウス反応装置に導き、ここに含まれる硫黄分を除去しようとする、次のような不都合が生じる。

1 不純物ガスには、 $H_2S$ 以外の成分、例えば $CO_2$ などが多量に含まれているので、 $H_2S$ 濃度が低くなり、クラウス反応での反応率が低下して、除去率が低下する。

2 不純物ガスに含まれる重質炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン等）が不完全燃焼して、煤が発生し、回収硫黄が煤で汚染され、硫黄の品質が低下するとともに煤によってクラウス触媒層が閉塞することがある。

40

【0005】

従来、 $CO_2$ を多量に含有する硫化水素含有ガスをクラウス反応させる方法としては、例えば特公昭63-17488号公報に開示されたものがある。

この方法は、 $CO_2$ を20vol%以上含む $H_2S$ 含有ガスの一部をクラウスプラントに供給し、残部をクラウスプラントを迂回して $H_2S$ を選択的に吸収する吸収剤に接触させ、この吸収剤で再生、分離された $H_2S$ をクラウスプラントに戻すものである。

しかしながら、この先行発明においても上述の不都合を十分解決することはできない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

50

よって、本発明における課題は、天然ガス等に随伴される不純物ガスが $H_2S$ 以外に $CO_2$ 、 $CO$ 、 $BTX$ 、メルカプタンなどを多量に含んでいるものであっても、この不純物ガス中の硫黄化合物をクラウス反応によって効率よく除去でき、しかも $BTX$ などの重質炭化水素から生成する煤に起因するクラウス触媒層の閉塞や回収硫黄の品質低下を防止することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

かかる課題は、天然ガス等から分離した不純物ガスを濃縮分離工程に送り、不純物ガス中の $H_2S$ を主体とする濃縮ガスと残余の成分からなる残余ガスとに分離し、濃縮ガスをクラウス反応工程に送り、 $H_2S$ を回収除去し、このクラウス反応工程からのオフガスと上記残余ガスの全量または一部とを別々にまたは併せてテールガス処理工程に送り、ここで加熱、水素化してこれらガス中の硫黄化合物を $H_2S$ とし、この $H_2S$ を分離してクラウス反応工程に戻すことにより解決される。

10

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明を詳しく説明する。

図1は、本発明の除去方法を実施するための装置の一例を示すもので、天然ガス等として採掘された粗天然ガスを用いるものである。

粗天然ガスは管1から第1吸収塔2に送られ、粗天然ガスに随伴される不純物ガスがここで非選択的に吸収され、精製された製品天然ガスが塔頂から管3により導出される。第1吸収塔2には、非選択的の吸収液としてスルホラン-アミン混合液、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジグリコールアミン、メタノール、グリコール溶液等の水溶液が供給され、粗天然ガスに随伴された多量の $CO_2$ および $H_2S$ 、少量のメルカプタンなどの硫黄化合物、少量の $BTX$ などの炭化水素が吸収される。

20

#### 【0009】

この不純物ガスを吸収した吸収液は塔底から管4を経て第1再生塔5に送られ、ここで加熱され、不純物ガスが放散される。この不純物ガスは、例えば約70vol%の $CO_2$ 、約25vol%の $H_2S$ 、少量のメルカプタン、 $BTX$ の炭化水素などからなる。

この不純物ガスは第1再生塔5の塔頂から管6により抜き出され、再生された吸収液は塔底から抜液されて管7を経て第1吸収塔2に戻され、再利用される。

30

#### 【0010】

管6からの不純物ガスは第2吸収塔8に導入される。第2吸収塔8には、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミンなどのアルカノールアミン、スルホラン-アミン混合液、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、 $N,N$ -ジメチルアミノ酢酸塩等の水溶液からなる選択的の吸収液が供給され、ここで不純物ガス中の $H_2S$ の大部分と $CO_2$ の一部が吸収される。これらの吸収液のなかには、非選択的の吸収液として用いられるものもあるが、吸収条件を選ぶことにより、主として $H_2S$ を吸収する選択的の吸収液とすることができる。

ここでの吸収条件は、温度60以下、好ましくは5~40とされ、圧力が実質的に大気圧もしくは2気圧以下の微かな加圧下とされる。

40

#### 【0011】

第2吸収塔8の塔頂からは、ここで吸収されなかった残余成分からなる残余ガスが管9に導出される。この残余ガスは、大部分が $CO_2$ であり、これに0.1~5vol%のメルカプタンおよび0.1~5vol%の $BTX$ 、0.03~0.3vol%の $H_2S$ が含まれている。

第2吸収塔8の塔底から抜液された吸収液は、管10を経て第2再生塔11に送られ、ここで加熱されて吸収されている $H_2S$ 、 $CO_2$ が放散され、 $H_2S$ が50vol%以上、例えば $H_2S$ が約65vol%、 $CO_2$ が約35vol%とからなり、 $H_2S$ が濃縮された濃縮ガスが塔頂から導き出される。

#### 【0012】

50

第2再生塔11の塔底からは再生された吸収液が管12を経て第2吸収塔8に戻され、再使用される。

第2吸収塔8と第2再生塔11とは本発明の濃縮分離装置を構成しており、これらをそれぞれ複数塔設置して $H_2S$ 濃度を高めることも可能である。

#### 【0013】

第2再生塔11からの濃縮ガスは管13を経てクラウス反応炉と多段のクラウス触媒層により構成されるクラウス硫黄回収装置14に送られる。クラウス硫黄回収装置14は、周知の構成のもので、無触媒式および触媒式の反応器を有し、触媒としてはアルミナ、ボーキサイト、チタニア、ジルコニア、シリカ、ゼオライトあるいはこれに熱安定剤として希土類金属あるいはアルカリ土類金属の酸化物を含むものが用いられる。

10

反応温度は無触媒式では1000~1500、触媒式では200~350程度である。

クラウス硫黄回収装置14では、管15を経て導入される酸素ガス、空気などの酸素含有ガスにより、濃縮ガス中の $H_2S$ の一部が酸化されて $SO_2$ となり、この $SO_2$ と残部の $H_2S$ とが反応して硫黄となり、この反応により $H_2S$ の大部分は硫黄単体となって管16から回収される。

#### 【0014】

クラウス硫黄回収装置14からの排出ガス(オフガス)は、微量の $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $S$ 、 $CO$ 、 $CS_2$ と多量の $CO_2$ 、 $H_2O$ 、残存酸素および空気を酸素源とした場合には $N_2$ が含まれる。このオフガスの温度は通常130~170である。

20

クラウス硫黄回収装置14からのオフガスは、管17から加熱炉18に送られるが、同時に第2吸収塔8から管9を経て送られる残余ガスの全量あるいは一部も加熱炉18に供給される。

#### 【0015】

加熱炉18は、通常の燃焼バーナを具えたもので、オフガスおよび残余ガスを燃料と空気中の酸素による燃焼にて後段の水素化反応に必要な温度まで昇温を行なう。

なお、燃料の燃焼を部分酸化にて行なうことにより、水素化反応に必要な $CO/H_2$ の製造を行なうことも可能である。加熱炉18あるいは管19において水素化反応に必要な還元剤となる $CO/H_2$ を必要あれば添加する。加熱炉18の替りに熱交換器を使用することも可能である。

30

#### 【0016】

この加熱ガスは管19から水素化反応器20に送られ、ここで還元触媒の存在下、これに含まれる $SO_2$ 、メルカプタン、 $S$ 等の硫黄化合物は $H_2S$ に還元される。

ここで使われる還元触媒は、 $Ni-Mo$ 、 $Co-Mo$ 、 $Ni-Co-Mo$ の酸化物または硫化物であり、これらの触媒はアルミナ、シリカ、マグネシア、ポリヤ、トリア、ジルコニアなどの酸化物担体に担持されていてもよい。

還元反応は、180~450、好ましくは250~350の温度範囲で、大気圧下もしくは2気圧以下の微かな加圧下で行われる。還元用の水素含有ガスを添加してもよく、先の加熱炉18での燃焼過程において $CO/H_2$ が十分生成しておれば、改めて添加しなくともよい。

40

$CO/H_2$ と還元される硫黄化合物との混合容積比は2:1~15:1、好ましくは3:1~8:1が好ましい。

#### 【0017】

水素化反応器20からの水素化ガスは、数vol%の $H_2S$ 、少量のBTX等の炭化水素、未反応のメルカプタン、 $H_2$ と多量の $CO_2$ と $N_2$ を含み、管21から抜き出され、冷却後、第3吸収塔22に送られる。第3吸収塔22には管23を経て第2再生塔11からの再生された吸収液の一部がここでの吸収液として供給されている。

この第3吸収塔22において、上記水素化ガス中の $H_2S$ および $CO_2$ の一部が吸収され、残余の多量の $CO_2$ および $N_2$ 、少量のBTX等の炭化水素、メルカプタン、 $H_2$ 、トレース量の $H_2S$ を含むガスはこれの塔頂から管24に導び出され、このガスはそのまま

50

大気中に排出されるかあるいは燃焼してスタックに排出される。

【0018】

第3吸収塔22の塔底からは、 $H_2S$ と $CO_2$ を吸収した吸収液が管25を経て第2再生塔11に戻され、ここで $H_2S$ と $CO_2$ が放散され先の濃縮ガスとなってクラウス硫黄回収装置14に送られる。

本実施例では、上記加熱炉18、水素化反応器20、第3吸収塔22およびこれらに付随する管路によって本発明のテールガス処理装置が構成されている。

【0019】

このような硫黄化合物の除去方法によれば、クラウス硫黄回収装置14に導入される濃縮ガス中の $H_2S$ 濃度が不純物ガスに比べて高くなり、同伴される $CO_2$ 濃度が低下するため、クラウス反応率が高くなり、硫黄の回収率も高くなる。

また、不純物ガス中の $H_2S$ 以外のメルカプタン、 $CO_2$ などの他の硫黄化合物も最終的にほとんどが $H_2S$ とされ、これもクラウス反応により除去されるので、大気中に排出される排出ガス中の総イオウ含有量は極めて低いものになる。さらに、不純物ガス中に含まれているBTXなどの重質炭化水素がクラウス硫黄回収装置14に導入されることがないので、クラウス硫黄回収装置14で煤が発生することがなく、回収硫黄の品質低下および触媒層の閉塞を防止できる。

【0020】

また、本発明では、第3吸収塔22の吸収液として、第2吸収塔8および第2再生塔11で使用される水溶液の中から用いることができるが、これらの吸収液が第2吸収塔8での吸収液と異なる場合は、別途第3再生塔を設けて、濃縮分離工程とは別系統とする必要がある。

【0021】

また、本発明では水素化反応器20よりの水素化ガスから吸着により $H_2S$ を分離してクラウス硫黄回収装置14へ戻すようにすることもできる。すなわち、第3吸収塔22にかえて、吸着塔を設け、活性炭、あるいはこれに硫化水素と反応しうる化合物の水溶液を浸漬したもの、アルミナ、酸化鉄、酸化亜鉛などの吸着剤を充填し、これにより $H_2S$ を吸着分離するようにしてもよい。

【0022】

さらに、クラウス硫黄回収装置14からのオフガスが $CS_2$ 、 $CO_2$ を含む場合には、水素化処理後または水素化処理と同時にアルミナなどの加水分解触媒に接触させて、これら硫黄化合物を $H_2S$ とし、これを第3吸収塔22で分離し、クラウス硫黄回収装置14に戻すようにしてもよい。

【0023】

図2は、本発明の第2の例を示すもので、図1に示したものと同一構成部分には同一符号を付してその説明を省略する。

このものでは、加熱炉18以外に第2加熱炉26を設け、第2吸収塔8からの残余ガスを管9を経てこの第2加熱炉26に送り込み、ここで部分酸化燃焼によって加熱ならびに還元剤の添加を行い、この加熱ガスを管27から第2水素化反応器28に送り、ここで水素化して硫黄化合物を $H_2S$ とし、この水素化ガスを管29から第3吸収塔22へ送るものである。

【0024】

このものでは、クラウス硫黄回収装置14からのオフガスとは、別個に残余ガスを加熱、水素化しているため、残余ガスの組成に対応した反応条件、触媒、水素化条件を設定することができるため、硫黄化合物の排出量をさらに低減できる。

【0025】

図3は、本発明の第3の例を示すもので、このものでは、第2水素化反応器28の後段に第4吸収塔30を設け、第2加熱炉26からの加熱ガスを管27から第2水素化反応器28に送り、ここで水素化したのち、管29から第4吸収塔30に送り、ここで $H_2S$ を吸収し、残余のガスを排出ガスとして管31から排出するものである。

第4吸収塔30には、管32により第3吸収塔22で使用される吸収液が供給され、第4吸収塔30で $H_2S$ を吸収した吸収液は管33を経て第2再生塔11に戻される。

【0026】

このものでは、残余ガスの処理とクラウス硫黄回収装置14からのオフガスの処理とがそれぞれ完全に別個に分けられて行われるので、それぞれの組成に対応した加熱条件、還元条件、触媒、吸収条件等を個々に細かく設定することが可能となる。

このため、排出ガス中の硫黄化合物や炭化水素の含有量は極めて低いものとなる。

【0027】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は天然ガス、石油随伴ガス等に随伴する不純物ガスを $H_2S$ を主体とする濃縮ガスと残余成分からなる残余ガスとに分離し、濃縮ガスをクラウス反応により処理し、クラウス反応のオフガスと残余ガス中の硫黄化合物を水素化してこれらガス中の硫黄化合物を $H_2S$ とし、この $H_2S$ を分離してクラウス反応に戻すものである。

【0028】

このため、不純物ガス中に $H_2S$ 以外の $CO_2$ などのガスが多量に含まれていても、クラウス反応に供される濃縮ガス中の $H_2S$ 濃度を高くでき、クラウス反応率が高くなって硫黄除去率が向上する。また、クラウス硫黄回収装置にはBTXなどの重質炭化水素が持ち込まれないので、重質炭化水素に起因する煤の発生がなく、回収硫黄の品質低下、触媒層の閉塞が防止できる。さらに、不純物ガス中のメルカプタンなどの $H_2S$ 以外の硫黄化合物も最終的に $H_2S$ に転換され、クラウス反応で除去されるので、大気中に排出される排出ガス中の総硫黄量をさらに低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の装置の第1の例を示す概略構成図である。

【図2】本発明の装置の第2の例を示す概略構成図である。

【図3】本発明の装置の第3の例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

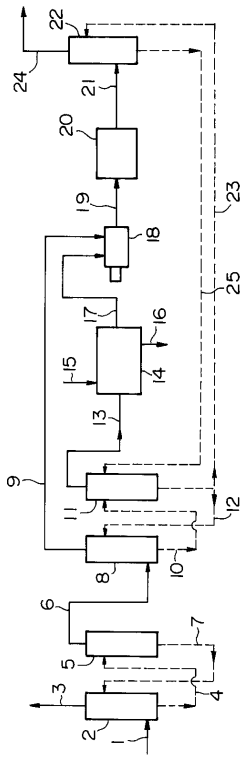
- 2 第1吸収塔
- 5 第1再生塔
- 8 第2吸収塔
- 11 第2再生塔
- 14 クラウス硫黄回収装置
- 18 加熱炉
- 20 水素化反応器
- 22 第3吸収塔
- 26 第2加熱炉
- 28 第2水素化反応炉

10

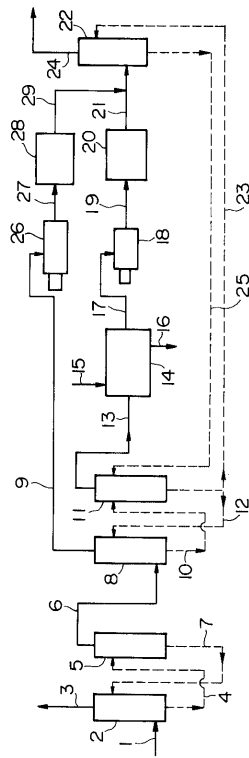
20

30

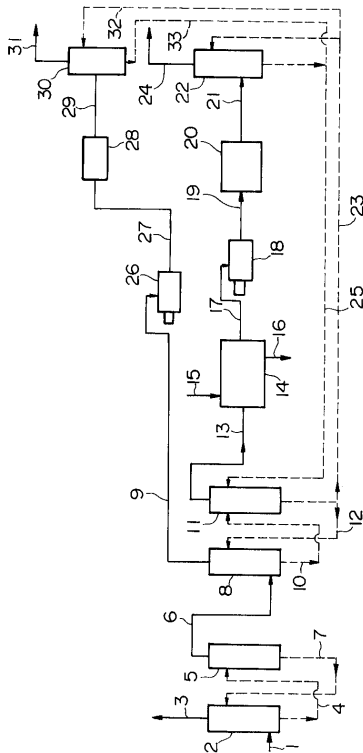
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 木田 満

神奈川県横浜市南区別所 1 - 1 4 - 1 日揮株式会社横浜事業所内

(72)発明者 佐々木 孝

神奈川県横浜市南区別所 1 - 1 4 - 1 日揮株式会社横浜事業所内

合議体

審判長 大黒 浩之

審判官 金 公彦

審判官 野田 直人

(56)参考文献 特開平 9 - 2 5 5 9 7 4 ( J P , A )

特開昭 5 7 - 1 3 5 7 0 2 ( J P , A )