

ガソリン合成用原料ガスより

有機硫黄化合物の除去に就て (第2報)

喜 多 研 究 室

工 學 士 舟 阪 渡

ガソリン合成用觸媒は硫黄に毒せられ易く、原料ガスは高度精製により、硫黄含量を0.2g S/100 m³ 以下にしなければならぬと云はれてゐる。それには原料ガスより 有機硫黄化合物をも除去しなければならぬ。このガソリン合成用原料ガスより有機硫黄化合物の除去に關し前報に引續き實驗した結果を述べる。

現在原料ガスとして使用してゐる京都ガス會社の供給ガスは昭和12年5月15日以來、熱量が3500 Cal/m³ より4050 Cal/m³ まで増加された。而して原料ガス中の有機硫黄含量は若干増加した。5月15日以前と以後に於ける原料ガスの硫黄分の増加と現在の原料ガスが脱硫困難なものになつた事を第1表に示す。

第 1 表

	全硫黄含量 g S/100m ³	有機硫黄含量 g /S100m ³	ルツクスマスによる除去 (350 °C, 空間速度 330)
5月15日以前	24.0	22.6	<0.2 g S/100 m ³
5月15日以後	30.1	28.4	3.25g S/100 m ³

原料ガスは何等の説明の無い限り、苛性加里及アルカリ性フェリシアン加里溶液にて洗滌し夫々 炭酸ガス 及 硫化水素を除去して使用した。ガス流速は何等斷りなければ、30 l/hr.である。何れの實驗に於ても反應後ガスは何等處理せずそのまま定量した。即ち全硫黄含量を定量したのである。

装置は前回到述べたものと全く同様のものを用ひ、ガス中の硫黄の定量法も前回と同様の装置にてガスを燃焼し、燃焼ガスを3%の炭酸ソーダ溶液に臭素を若干添加したものに吸収させ後に硫酸バリウムにして定量した。

かゝる脱硫の困難なガスでは前報で優秀な事を紹介した所のルツクスマスを以てしても高度精製は困難である。又ルツクスマスでは350°Cにて一酸化炭素の分解が若干起るらしく温度が急に上昇し表面に炭素が析出するのを認めた。そこで先づルツクスマスの活性を大にし、又一

酸化炭素の分解を防止せんとし、ルツクスマスに種々の添加物を加へ改良を試みた。

ルツクスマスに一種類の添加物を加へた結果を第2表に示す。

第 2 表 ルツクスマス—添加物 (一種類)

反 應 温 度	350 °C,	ガ ス 流 速	30 l/hr.
充 填 層 の 長 さ	35 cm,	ガ ス 空 間 速 度	330
添 加 物	添 加 量	ガ ス 流 量	全 硫 黄 含 量
	%	l	g S/100m ³
ThO ₂	1	200	2.32
NaOH	1	200	1.51
UO ₂	1	200	1.50
ThO ₂	10	200	0.47
"	"	900	0.63
"	"	1600	1.14
NaOH	10	200	1.38
"	"	900	1.08
"	"	1600	1.86
Ba(OH) ₂	10	200	1.01
Cr ₂ O ₃	10	200	1.39
Al ₂ O ₃	10	200	1.92
K ₂ CrO ₄	10	200	2.15

夫々1%のThO₂, UO₂及NaOHを添加したものでは活性は大に出来るが炭素析出は充分防止出来なかつた。そこで夫々10%のThO₂, NaOH, Ba(OH)₂, Cr₂O₃, Al₂O₃又はK₂CrO₄を添加してみた。其の結果夫々10%のThO₂及NaOHを添加したものでは全く炭素析出無く、又之等では比較的耐久性の大なる事が認められた。他のものでは炭素の析出を完全に防止する事は出来なかつた。

亞でルツクスマスに二種類の添加物を加へた。即ちルツクスマスにCr₂O₃, Ba(OH)₂, 又はThO₂, を添加したものに更にNaOHを添加したのである。この結果は第3表に示す如く良好で、殊にThO₂及NaOHを添加したものでは非常に好成績を収めた。

第 3 表 ルツクスマス 添加物 (二種類)

添加物及添加量	反 應 温 度	充 填 層 の 長 さ	ガ ス 空 間 速 度	ガ ス 流 量	全 硫 黄 含 量
	°C	cm		l	g S/10 m ³
Cr ₂ O ₃ 10%, NaOH 10%	350	35	330	200	0.35
Ba(OH) ₂ 10%, NaOH 10%	350	35	330	200	0.65
ThO ₂ 10%, NaOH 10%	400	5	2360	120	1.81
"	400	10	1180	200	0.26

ルツクスマスにNaOHを10%添加したものでは活性も大となり炭素の析出も完全に防止出来、又耐久性が大である等の好成績を収めた。そこでルツクスマスに種々の割合にアルカリを添加して実験した。この結果を第4表に示す。

NaOHを20%添加したものでは乾燥困難で反応管に整然と入り難く、却つて10%を添加したもより成績は不良であつた。NaOHの代にNa₂CO₃を夫々10%、20%及30%添加したもので実験したが、350°Cでは炭素の析出は著しく除去も充分に出来なかつた。Na₂CO₃を30%添加したものを200°C及250°Cにて実験したが、200°Cにては炭素析出は全くなく、250°Cの場合若干の炭素析出を認めたが却つて350°Cの場合より好成績を収めた。

第 4 表 ルツクスマス—アルカリ添加

アルカリの種類及添加量		反応温度 °C	ガス流量 l	全硫黄含量 g S/100m ³
NaOH	1%	350	200	1.51
NaOH	10%	350	200	1.38
"	"	"	900	1.08
"	"	"	1600	1.86
NaOH	20%	350	200	3.06
Na ₂ CO ₃	10%	350	200	2.99
Na ₂ CO ₃	20%	350	200	2.91
Na ₂ CO ₃	30%	350	200	2.71
Na ₂ CO ₃	30%	200	200	3.37
Na ₂ CO ₃	30%	250	200	2.13

前報に於て優秀な事を報告したルツクスマスは主としてFe₂O₃及Al₂O₃よりなつてゐる。そこでFe₂O₃及Al₂O₃と軽石よりなる固定剤を焼成し、之等にNaOHを添加したもので実験した。又ルツクスマスと軽石とを7:3(重量比)に混じ、これにNaOHを30%添加したもので実験した。是等の実験結果を第5表に示す。

第 5 表 酸化鐵—アルミナ—軽石固定剤

固定剤の組成	反応温度 °C	充填層の長さ cm	ガス空間速度	ガス流量 l	全硫黄含量 g S/100m ³
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -軽石	450	35	330	200	1.09
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -軽石-NaOH (1%)	450	35	330	200	0.19
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -軽石-NaOH (10%)	400	15	790	200	0.33
"	"	"	"	800	2.18
(Fe 含量 10%, Fe ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ = 1:1)					
ルツクスマス-軽石-NaOH (7 : 3 30%)	350	35	330	200	0.85

NaOHの添加がやはり好結果を與へてゐる。軽石を擔體としたものでは耐久性は餘り無い様である。

同様に酸化鐵-アルミナー珪藻土固定劑にて實驗した。結果を第6表に示す。ルツクスマスと珪藻土を7:3の割合(重量比)に混じこれにNaOHを30%添加したもにて先づ實驗したが、珪藻土を擔體として用ふると活性は大となり又耐久性が非常に大である事が認められた。

何れに於ても炭素の析出は無かつた。

第 6 表 $Fe_2O_3-Al_2O_3-NaOH$ -珪藻土固定劑

固定劑の組成	反應溫度 °C	充填層の長さ cm	ガス空間速度	ガス流量 l	全硫黃含量 g S/100m ³
ルツクスマス-珪藻土-NaOH (7 : 3 : 30%)	350	35	330	200	<0.07
"	400	15	790	200	2.19
"	"	"	"	900	2.77

$Fe_2O_3-Al_2O_3-NaOH$ -珪藻土,* ($Fe_2O_3:Al_2O_3$:珪藻土=1:1:2, NaOH 10%添加)

反應溫度 °C	ガス流速 l/hr.	充填層の長さ cm	内徑 mm	ガス空間速度	ガス流量 l	全硫黃含量 g /S100m ³
350	50	18	30	400	200	1.42
"	"	"	"	"	1290	3.56
"	"	"	"	"	2340	3.83

*原料ガスをサイロツクス液にて洗滌した。

ペントナイトは煉炭の硫黃固定劑となる由である。そこでこれをガス中の硫黃の固定劑として試験してみた。ペントナイトのみにも 450°C, ガス空間速度 330 にて約85% の除去の出来る事は興味のある事である。これに酸化鐵を添加すると活性は大となり、酸化鐵を添加したものに NaOH を添加すると更に活性は大となる事を認めた。しかし軽石を使用した場合と同様に耐久性は餘り大ではない。是等の實驗結果を第7表に示す。

第 7 表 ペントナイト 固定劑

固定劑の組成	反應溫度 °C	充填層の長さ cm	ガス空間速度	ガス流量 l	全硫黃含量 g S/100m ³
ペントナイト	450	35	330	200	3.47
Fe_2O_3 -ペントナイト (Fe 含量 10%)	450	35	330	200	0.86
Fe_2O_3 -ペントナイト-NaOH (Fe 含量10%, NaOH10%)	400	15	790	200	0.16
"	"	"	"	800	0.83
ルツクスマス-ペントナイト-NaOH (7 : 3 : 30%)	350	35	330	200	1.45

以上 2報告にて大體石炭ガスを原料ガスとして使用した實驗を終り、次回よりガソリン合成

用に供する水性ガスより有機硫黄化合物を除去する實驗に就て報告する豫定である。

以上の二報告の結果を要約すると次の様である。

總 括

- (1) 全硫黄含量24.0~30.1 g S/100m³, 有機硫黄含量 22.6~28.4 g S/100m³ の京都瓦斯會社の供給ガスを使用し, 有機硫黄化合物の除去を研究した。
- (2) 常溫において活性炭, シリカゲル, 酸性白土及アドソールの如き吸着劑, Fe₂O₃-輕石及ルツクスマス³の如き乾式精製劑, サイロツクス液及トリエタノールアミン液の如き濕式精製劑を用ひて除去を試みたが, 活性炭がやゝ有効な以外何れも高度精製は出來ない事を認めた。
- (3) 500°C に加熱した鐵管, 銅管及V2A管でも高度精製は不可能であつた。
- (4) 觸媒を用ひ有機硫黄化合物を接觸的に變化して除去する方法では, 夫々 450, 350, 300°C に加熱した酸化銅-クロム酸鉛觸媒, ニツケル觸媒, 鐵-銅觸媒にて原料ガス中の硫黄含量を 0.2g S/100m³ 以下に出來た。

しかしガス中の有機硫黄化合物は大部分が觸媒中に固定され硫化水素に變化したのは極めて少量であつた。

- (5) 酸化鐵にて被覆した輕石及ルツクスマスにより反應溫度350°C にて原料ガス中の有機硫黄化合物は全部固定され反應ガスより硫化水素を除去する必要なく, 簡単に原料ガスを 0.2g S/100m³ 以下まで精製する事が出來た。
- (6) ルツクスマスに夫々1%のThO₂, NaOH又はUO₂を添加したものはルツクスマス單獨のときより少しく好成績を示すが不充分である。
- (7) ルツクスマスに夫々10%のThO₂, NaOH, Ba(OH)₂, Cr₂O₃, Al₂O₃又はK₂CrO₄を添加すると更に好成績を得るが, 特に夫々10%のNaOH, ThO₂の添加及NaOH, ThO₂の夫々10%を同時に添加したものは非常に有効である。
- (8) ルツクスマスに NaOH の添加は非常に有効であるが, Na₂CO₃ の添加は好結果を與へない。
- (9) Fe₂O₃ 及 Al₂O₃ を主體とし輕石, 珪藻土又はペントナイト等を擔體とする固定劑を合成した。特に珪藻土を擔體とした固定劑は良好な成績を示した。

本研究に對し多大の援助金を下附された日本學術振興會に對し感謝の意を表す。