

ガソリン合成用原料ガスより 有機硫黄化合物の除去 (第3回)

喜 多 研 究 室

工 學 士 舟 阪 渡

従来報告した所は実験用原料ガスとして、都市ガス（京都瓦斯會社の供給ガス）を使用した結果であつた。（本講演集第八輯及九輯）。

ガソリン合成用原料ガスとしては、觸媒によつても異なるが、 $\text{CO}:\text{H}_2 \cong 1:2$ 又は $1:1$ のガスが必要であり、都市ガスは當然ガソリン合成用原料ガスとして不適當である。この実験用原料ガスとしては有機硫黄含量の一定のガスを多量に必要とするので、従来都市ガスの使用を餘儀なくせられてゐたのである。

しかし、京大化學研究所合成石油試験工場では昭和12年11月頃に、従来、學内に燃料ガスを供給してゐた京大式二重ガス發生装置を接收し、コークスを使用して、ガソリン合成用原料ガスとして水性ガスを發生するに至つた。これは大阪瓦斯會社のガスコークスを使用して製造した物で、有機硫黄含量は都市ガスに於けるより遙に少く $11.0 \text{ g S}/100\text{m}^3$ 又は $14.6 \text{ g S}/100\text{m}^3$ 程度である。

實驗装置としては、この水性ガスを貯藏したガスホルダーでは、壓力水柱約 200 mm あり、實驗には充分であるので、従來の如きガスの壓送を止め、ホルダーより直にガスメーターに、次に流速計に連結し、ガス流速は従來通り、 30 l/hr にし、それよりサイロツクス液にて洗滌し硫化水素のみを除去し、このガスを従来使用したのと同様の電氣爐で加熱した二重反應管に通し實驗した。

ガス中の硫黄定量法も従來の如き装置を用ひ、ガスを燃焼させこれを 1% の Na_2CO_3 水溶液に吸収させ後に BaSO_4 として定量した。

先づ、従来都市ガスを使用して實驗した場合に於て（反應溫度 300°C 以上、ガス空間速度 330 程度）優秀な事が認められた觸媒或は固定剤を水性ガスに適用してみても、果して如何なる結果が得られるかを試験した。

ルツクスマスに NaOH を 10 wt-% 添加した固定剤では 350°C ガス空間速度 330、ガス流量 180 l で $0.07 \text{ g S}/100\text{m}^3$ 以下に精製出來たのであるが、一酸化炭素の分解著しく、固定剤中に著しく

炭素の析出してゐるものを認めた。一酸化炭素の含量の少い都市ガスを使用した場合には同様な條件で實驗しても、殆どその分解は認められなかつたから、一酸化炭素含量の多い水性ガスでは、その分解が起り易いと考へられる。そこで反應溫度を低め 250°C にし、ガス空間速度も 400 (除去劑の充填層の長さ 25 cm, ガス流速 30 l/hr), ガス流量 150 l にて實驗を進めた。

斯の如き條件により、固定劑としては第 1 表に示した如きものを使用して、之等により如何なる程度まで、水性ガス中の有機硫黄化合物が除去せられるかを試験した。之等の結果を第 1 表に總括して示した。之等の固定劑は (ルツクスマス-Na₂CO₃ を除き) 何れも、都市ガスを使用して實驗した場合と同一物を用ひたが、第 1 表に明なる如く何れに於ても満足な結果は得られなかつた。ルツクスマス及ルツクスマス-NaOH ではやはり有機硫黄化合物は、その中に固定されて除去されるのを認めた。又何れに於ても炭素の析出は著しからず、斯様な條件では一酸化炭素の分解は殆ど無いものと考へられるが、何れに於ても低温に過ぎる爲か、ガソリン合成用原料ガスとして必要な程度 (0.2 g S/100m³ 以下) まで除去する事は出来なかつた。

やはり都市ガスを使用した場合優秀であつた觸媒 (第 1 表下段参照) を以て、同一條件で實驗した所、比較的良好ではあつたが満足な結果は得られなかつた。この場合にも鐵・銅・輕石觸媒では、有機硫黄化合物は觸媒中に固定されて除去される事を認めた。

第 1 表

固 定 劑 の 種 類	反 應 ガ ス 中 の 硫 黄 含 量 g S/100m ³	
	全 硫 黄 含 量	有 機 硫 黄 含 量
ルツクスマス	1.72	1.79
ルツクスマス-NaOH (NaOH 添加量 10 wt.-%)	1.88	1.74
ルツクスマス-Na ₂ CO ₃ (ルツクスマス:Na ₂ CO ₃ =2:1 [重量比])	1.90	—
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -輕石-NaOH (燒成) (Fe ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ :輕石=1:1:2 NaOH 添加量 10 wt.-%)	9.30	—
Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -珪藻土-NaOH (燒成) (Fe ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ :珪藻土=1:1:2 NaOH 添加量 10 wt.-%)	1.30	—
ルツクスマス-珪藻土-NaOH (ルツクスマス:珪藻土=7:3 (重量比) NaOH 添加量 30 wt.-%)	3.68	—
Fe ₂ O ₃ -ベントナイト (Fe 10 wt.-%) (燒成)	4.05	—
觸 媒 の 種 類		
鐵・銅・輕石 (燒成) (Fe:Cu=1:1 (分子比) Fe+Cu=10 wt.-%)	0.43	0.41
ニッケル-輕石 (Ni 10 wt.-%) (燒成)	0.85	—

以上の如く、斯の如き條件では何れに於ても満足な結果は得られなかつたが、鐵・銅・輕石觸媒及ニッケル輕石觸媒により比較的良好な結果が得られ、殊に前者では有機硫黄化合物はその中に固定されて除去される事を認めた。そこでルツクスマスに水酸化ニッケル或は水酸化銅

(共に硫酸鹽の加熱水溶液に計算量より少しく過剰な NaOH の水溶液を加へて得られる沈澱、殊に水酸化銅では黒色を呈してゐる。これは勿論嚴密に云へば水酸化銅ではないが、便宜上斯様なものを以て實驗を進め、これを水酸化銅と記載した。)を 10 wt.-% 添加し、或はこれに NaOH の添加 (添加量 10 wt.-%) を試み、優秀な硫黄固定劑を得んとした。これに關する實驗結果を第 2 表に總括して示した。第 2 表より明なる如く、ルツクスマスに水酸化ニッケル或は水酸化銅の添加は相當有効である。これに NaOH を添加する時に水酸化ニッケルを添加してゐる場合は別段有効ではないが、水酸化銅を添加してゐるものでは非常に有効で遂に斯の如き固定劑により 250°C, ガス空間速度 400 にて 0.2 g S/100m³ 以下まで精製する事に成功した。

水酸化銅の代に酸化銅 (市販の粉末品) を 30wt.-% 添加してもやはり 250°C ガス空間速度 400 で 0.2 g S/100m³ 程度まで精製出來た。

第 2 表

固 定 劑 の 種 類	反應ガス中の全硫黄含量 g S/100m ³	
	150 l のガス通過後	900 l のガス通過後
ルツクスマス—水酸化ニッケル (10 wt.-%)	0.35	0.30
ルツクスマス—水酸化ニッケル—苛性ソーダ (10 wt.-%) (10 wt.-%)	0.50	0.44
ルツクスマス—水酸化銅 (10 wt.-%)	0.30	—
ルツクスマス—水酸化銅—苛性ソーダ (10 wt.-%) (10 wt.-%)	0.18	0.77
ルツクスマス—酸化銅—苛性ソーダ (30 wt.-%) (10 wt.-%)	0.21	1.45

總 括

- (1) 有機硫黄含量 11.0 又は 14.6 g S/100m³ の水性ガスを使用し、反應溫度 250°C, ガス空間速度 400, ガス通過量 150 l で、種々の固定劑及觸媒を使用して、その脱硫能力を試験した
- (2) 從來優秀であつた固定劑及觸媒でも、上記の條件では満足な結果が得られなかつた。
- (3) ルツクスマスにその 10 wt.-% の水酸化ニッケル又は水酸化銅の添加は相當有効である殊にルツクスマスに 10 wt.-% の水酸化銅を添加した物に更に 10 wt.-% の NaOH を添加した固定劑により、斯の如き條件に於ても、水性ガスを 0.2 g S/100m³ 以下まで精製出來た。

本實驗に對して日本學術振興會より多大の援助金を與へられた事を茲に記載し感謝の意を表する。