

ガソリン合成用原料ガスより有機

硫黄化合物の除去 (第4回)

喜 多 研 究 室

工 學 士 舟 阪 渡

工 學 士 東 條 徹 男

前同迄の實驗に於てはガソリン合成用原料ガスの有機硫黄除去用として優秀な硫黄固定剤を得る目的を以つて、適當と思はれる組成の硫黄固定剤を次から次へと選んでその性能を試験することにより研究を行ひ、一應その目的を達した。茲に於て更に硫黄固定剤に關する根本的な研究を行ふ爲、各種金屬水酸化物の脱硫能力を系統的に調べることにした。即ち、珪藻土を擔體として、これに各種の金屬を水酸化物の形で沈澱さし、各種の金屬水酸化物の水性ガス中の有機硫黄化合物の固定能力及び H_2S への變換能力を試験した。本報告に於てこの結果に就て記載する。

實 驗 之 部

水性ガス。 第3回報告(本講演集, 昭 14, 第10輯, 37; 工化誌, 昭 15, 43, 482)に記載したのと同様の水性ガスを原料ガスとし、これより H_2S を除去して使用した。かかる水性ガスの有機硫黄含量は第1表に示した様に 14.3~34.7 g S/100 m³ で、平均 20.4 g S/100 m³ である。尙かかる有機硫黄化合物は第2表に示した様な組成よりなり、その 87.6% は COS よりなつてゐる。又この水性ガスの平均ガス組成を第1表に示した。

第1表 水性ガスのガス組成及び硫黄含量

ガ ス 組 成 vol-%(平均値)							硫 黄 含 量 g S/100 m ³	
CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂		全 硫 黄	有 機 硫 黄
4.6	0.2	40.6	47.7	0.8	6.1		14.5~34.8	14.3~34.7
							21.7(平均値)	20.4(平均値)

第2表 水性ガス中の有機硫黄化合物の組成

二硫化炭素	チオカーボニル	メルカプタン	チオフエン	
CS ₂	COS	RSH	C ₄ H ₄ S	
%	7.5	87.6	3.5	1.4

実験装置. ガス中の硫黄定量法及びガス分析法. 之等は何れも第3回報告(前出)に記載した通りである.

金属水酸化物と珪藻土との混合物の製造法. 実験に使用した金属は Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cd, Pb, Cr, Sn, Th, Bi, Ag, Zn, Al 及び Mg の 15 種に及んでゐる.

夫々の原料としては Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cr, Bi, Th, Ag, Zn, Al, Mg に対しては夫々の硝酸鹽を, Pb, Cd に対しては醋酸鹽を, Sn に対しては第一鹽化物を用いた. 尚 Cu, Ni に対しては硫酸鹽をも原料として使用してみた. 実験に使用した水酸化物は、之等の鹽類にやゝ過剰の NaOH を加へて沈澱せしめて造つた. 即ち、金属鹽類の水溶液と珪藻土とを混じ、加熱下に NaOH 溶液を加へ、得られた金属水酸化物と珪藻土との混合物をよく水洗し、乾燥した後 3~5 mm の大きさに破碎して使用した. 各々金属として 20 wt.-% を含む様に調製した.

この際金属によつては嚴密に云へば水酸化物の出来てゐないものもあるが、一般にこれを水酸化物と記載した.

実験條件. 反應溫度 250 °C, ガス流速 30 l/Std, 充填層の長さ 25 cm, 反應管内徑 20 mm, ガス空間速度 400.

實驗結果及び考察

之等の實驗結果を一括して第3表に示した.

之等の結果を硫黄固定能力, 有機硫黄の H_2S への變換能力及び耐久性の點より考察してみると次の四つに區別出来る.

- i) 固定能力が大で耐久性も比較的大なるもの. Cu(硝酸鹽を原料とした場合). Ni, Fe, Cd, Co, Mn(固定能力の大小順に示した).
- ii) 最初固定能力は相當大であるが、長時間使用後小となり、同時に H_2S への變換能力がかなり現れるもの. Th, Pb, Sn, Cr(固定能力の大小順に示した).
- iii) 固定能力は小であるが、 H_2S への變換能力が相當大で、且つ耐久性も相當大なるもの. Al, Mg.
- iv) 固定能力も小で H_2S への變換能力も小なるもの. Zn, Ag, Bi.

以上の中興味のある點を詳述すると次の様である.

Cu 及び Ni にあつては夫々の硝酸鹽を原料として製造した場合には、共に水性ガス中の有機硫黄をその中に固定して 0.2 g S/100 m³ 以下迄精製出来、しかもこの活性は相當長く續くが、硫酸鹽を原料とした場合には、斯様な好成績は得られない. 即ち、硫酸ニッケルを原料とした

第3表 金属水酸化物による精製ガス中の硫黄含量

金属の種類	硫黄含量の種類 ガス通過量	全硫黄含量 g S/100m ³		有機硫黄含量 g S/100m ³	
		150 l	900 l	150 l	900 l
Fe		2.22	2.27	1.98	0.87
Ni	{硝酸鹽より	<0.07	0.19	—	—
	{硫酸鹽より	1.52	1.76	1.63	0.96
Cu	{硝酸鹽より	<0.07	<0.07	—	—
	{硫酸鹽より	12.5	5.05	2.68	2.48
Co		2.56	2.37	1.83	1.54
Mn		3.04	4.48	2.29	4.97
Cd		2.49	3.09	2.10	2.58
Pb		3.35	19.6	3.19	6.44
Sn		4.10	20.8	2.99	3.26
Th		1.44	18.0	1.83	7.68
Cr		6.61	16.1	2.07	2.85
Ag		19.5	23.0	12.2	11.8
Zn		13.3	23.6	10.7	18.3
Bi		9.61	14.8	8.68	14.0
Al		23.8	26.0	0.53	0.52
Mg		21.4	25.0	0.72	0.71

場合には、かゝる水性ガス中の有機硫黄を 1.52 g S/100 m³迄固定除去するに過ぎない。硫酸銅を原料とした場合は、硝酸銅を原料としたときと全く異り、固定能力は非常に小で、H₂Sに變換する能力を多少示すに過ぎない。全硫黄含量と有機硫黄含量の差を以つて H₂S の含量とし、それより H₂S に變換する能力を考察したのである。

Pb, Sn, Th, Cr では、最初かなりの固定能力を示すが長時間使用する場合、その減少が著しい。而して之等は使用と共に有機硫黄を H₂S に變換する能力を示すのである。即ち、之等は有機硫黄を固定するよりも、寧ろ有機硫黄を接觸的に H₂S に變換する能力が大きいと考へられる。

Al, Mg にあつては固定能力は殆んど無いが、H₂S への變換能力は最初より相當大で、且つこの活性はかなり長時間保持される。

Zn, Ag, Bi にあつては固定能力も極めて小であり、又 H₂S への變換能力も殆んど無く、有機硫黄除去の目的には全く問題とならないものであると考へられる。

尚かゝる實驗条件では何れの場合にも水性ガス組成の變化は認められなかつた。

総 括

豫め H_2S を除去した有機硫黄含量 $14.3 \sim 34.7 \text{ g S/100 m}^3$ (平均 20.4 g S/100 m^3) (且つこの有機硫黄はその 87.6 % が COS よりなつてゐる) の水性ガスを原料とし, Fe , Ni , Co , Cu , Mn , Cd , Pb , Sn , Cr , Th , Zn , Bi , Ag , Al 及び Mg の金属水酸化物と珪藻土 (金属含量 20 wt.-%) との混合物を用ひ, 250°C , ガス空間速度 400 にて之等の有機硫黄固定能力及び有機硫黄の H_2S への變換能力を研究した.

その結果, 水性ガス中の有機硫黄を固定して除去するには, Fe , Ni , Co , Cu , Mn , Cd の水酸化物と珪藻土との混合物が有効であり, 特に Ni 及び Cu に於て硝酸鹽を原料とする場合には 0.2 g S/100 m^3 以下迄精製することが出来, 水性ガス中の有機硫黄を H_2S に變換して除去するには Al , Mg の水酸化物と珪藻土との混合物が有効であることを認めた.

本實驗を爲すに當つて日本學術振興會より多大の援助金を賜つたことをここに記し感謝の意を表する次第である.