

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

研 究 員 舟 阪 渡

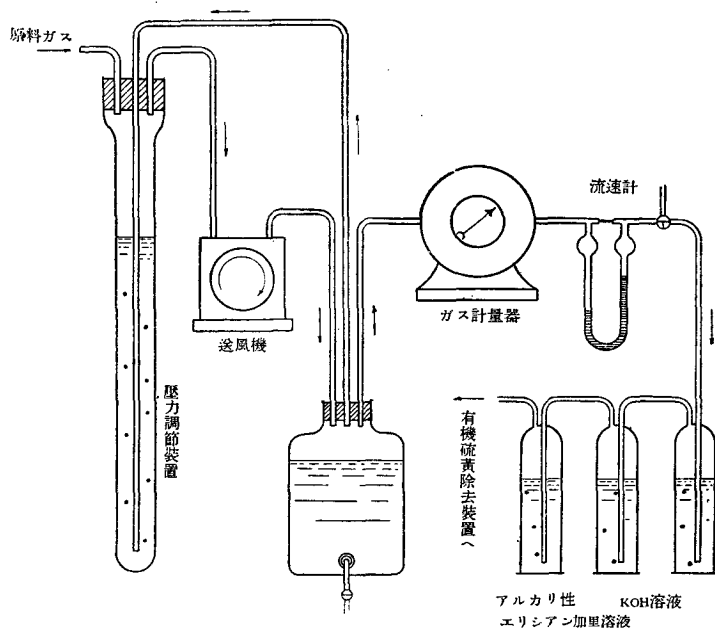
第 一 報

所謂 Fischer 法によるガソリン合成用觸媒は非常に硫黄に對し鋭敏で、ガソリン合成用原料ガスは極度に精製する必要がある、ガス中の硫黄の含量を 100 m^3 につき 0.2 g 以下にする事が必要であると云はれてゐる。それにはガス中より硫化水素を除去しただけでは不充分で有機硫黄化合物も除去しなければならない。それについて最近實驗した結果を述べる。

原料ガスとして比較的硫黄含量の一定のガスを多量に必要とする爲に組成から云へばガソリン合成用原料ガスとしては不適當であるが、京都瓦斯會社の供給ガスを用ひた。このガスの全硫黄含量は $24.0\text{ g S}/100\text{ m}^3$ 、有機硫黄含量は $22.6\text{ g S}/100\text{ m}^3$ である、このガスの壓力は多くの實驗裝置を通過さすに

第 1 圖

は不充分なので送風機で壓送し、壓力を一定になし、ガスメーターに通し計量し、次に流速計にて毎時 30 l の流速に保ち實驗した、これを苛性加里溶液及アルカリ性フェリシアン加里溶液に通し、夫々炭酸ガス及硫化水素を除去し、硫黄化合物としては有機硫黄化合物のみを含むものを使用した。以上の裝置を第 1 圖に示す。



斯様なガスを夫々實驗に應じ、洗滌瓶、乾燥筒、豫熱し得るようにした二重反應管及金屬管等に通し實驗した。

ガス中の硫黄化合物含量の定量法としては試料のガスをパイレックス製のランプ中で焰を以て燃焼さし、硫黄化合物を

亞硫酸ガスとなし、燃焼ガスを 3% の炭酸ソーダー溶液に吸収さし、後に硫酸バリウムとして定量した。これに使用した装置を第 2 圖に示す。

第 1 に常溫に於て吸着剤、乾式精製劑及濕式製精劑による除去を試みた。

吸着剤としては活性炭、シリカゲル、酸性白土及アドソール等を使用した。

吸着剤による實驗結果を第 1 表に示す。

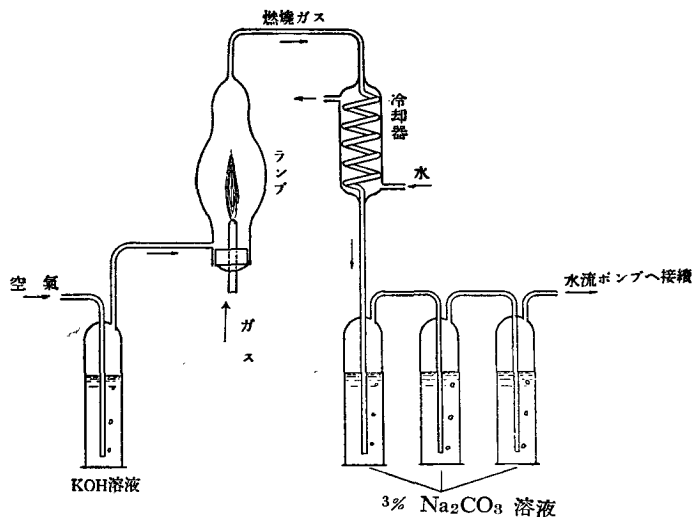
第 1 表 吸着剤による實驗

常溫，ガス流速 30 l/hr.

吸着剤の種類	ガス空間速度	充填層の長さ cm	ガス流量 l	有機硫黄含量 g S/100m ³	除去率 %
活 性 炭	1700	5	180	11.4	49.6
活 性 炭	250	12	60	0.41	98.2
活 性 炭	250	12	120	4.55	79.9
シリカゲル	1700	5	180	17.6	22.1
シリカゲル	250	12	120	7.36	67.4
酸 性 白 土	1700	5	180	18.9	16.4
アドソール	250	12	120	12.7	43.8

以上の結果によると活性炭が吸着剤中では最も良い事がわかる、活性炭ではガス空間速度 1700 にて約 50% の除去が出來、ガス空間速度 250 ではガス流量の少なる間は相當の高度精製が出来るが、これを保持する事は出来ない。活性炭に亞ぐものはシリカゲルである事がわかるが、酸性白土及アドソールは全く問題にならない。

第 2 圖



次に一般にガス工業で硫化水素の除去に用ひられる乾式精製剤及濕式精製剤による除去を試みた。實驗結果を第2表に示す。

第2表 乾式精製剤及濕式精製剤による除去

常溫，ガス流速 30 l/hr.

乾式精製剤	充填層の長さ cm	ガス空間速度	ガス流量 l	有機硫黄含量 g S/100m ³	除去率 %
酸化鐵-輕石 (Fe ₂ O ₃ 30%(wt))	12	250	200	4.72	79.1
ルツクスマス	12	250	200	3.26	85.6

濕式精製剤	組成	液量 cc	ガス流量 l	有機硫黄含量 g S/100m ³	除去率 %
サイロツクス液	As ₂ O ₃ 0.5%(wt) Na CO ₃ 0.5%(wt)	200	50	21.0	—
トリエタノールアミン水溶液	50% (wt)	200	210	7.29	67.7
トリエタノールアミン水溶液 酸化鐵添加	50% (wt) Fe ₂ O ₃ 3% (wt)	200	200	4.75	79.0

乾式精製剤としては酸化鐵にて被覆した輕石及ルツクスマスを使用した。上表に示す如く常溫に於ても此等にて大體 80 %の除去が出来る事は興味のある事である。

濕式精製剤としてはサイロツクス液，トリエタノールアミン水溶液及これに酸化鐵を添加したものを試みた。

サイロツクス液にては全く有機硫黄化合物の除去は出来ぬ事が明となつた。トリエタノールアミンの如きアミン類を使用してガス中より硫化水素及炭酸ガスを除去する事は最近工業的にも行はれてゐるが、一方アエリンの如きアミンを以てガス中より二硫化炭素を除去し得る事が示されてゐる。又この際酸化鐵の如き金屬酸化物は反應を促進すると云はれてゐる。斯様な意味に於てトリエタノールアミンを使用して見たが、トリエタノールアミン水溶液にて約 68 %、これに酸化鐵を添加したものでは約 80 %の除去の出来る事を認めた。

以上の如く常溫に於ては吸着剤，乾式精製剤及濕式精製剤によつても、ガソリン合成用原料ガスとして充分な程度まで有機硫黄化合物を除去する事は出来ない事が明となつた。

次に高溫度に於て金屬管，觸媒及硫黄固定剤による除去を試験した。高溫度に於て處理した場合には反應ガスをアルカリ性フェリシアン加里溶液にて洗滌し生成した硫化水素を除去し有機硫黄含量を定量した。

金屬管としては鐵管，銅管，V2A 管及 V2A 管に輕石を充填したものをを使用した。反應

温度は何れも 500°C, ガス流速は 30 l/hr. である.

實驗結果を第3表に示す.

第3表 金屬管による除去

反應温度 500°C, ガス流速 30 l/hr.

金屬管の種類	内 徑	ガス流量	有機硫黄含量	除去率
	mm	l	g S/100m ³	%
鐵 管	12	210	5.20	77.0
銅 管	10	150	9.33	58.7
V 2 A 管	10	210	7.62	66.3
V 2 A 管輕石充填	10	180	5.16	77.2

500°C に加熱した金屬管により 60~77 % の除去が出来る.

以上の金屬管中では鐵管が最も好成績であつた. V 2 A 管に輕石を充填した時はガスの素通りなく又輕石自身に於ても有機硫黄化合物は分解されるらしく中空の場合より好成績を得た. しかし斯様な高温の金屬管によつても高度の精製は出来ない.

そこで F. Fischer 氏等により優秀性を認められた銀觸媒によつて實驗したが, 第4表に示す如く, 銀含量 1 % の銀觸媒では種々の組成及反應條件に於ても満足な結果は得られなかつた. 沈澱とあるのは, 硝酸鹽溶液より炭酸ソーダ溶液を以て沈澱したもので, 焼成觸媒は硝酸鹽を焼成したものである. 擔體としては何れも輕石を使用した.

第4表 銀觸媒 (銀含量 1 %) による除去

反應温度 350°C, ガス流速 30 l/hr.

觸媒組成	充填層の長さ	ガス空間速度	ガス流量	有機硫黄含量	除去率
	cm		l	g S/100m ³	%
Ag-MgO-輕石(沈澱) (Ag : Mg = 1 : 1)	10	850	180	9.25	59.1
Ag-MgO-輕石(沈澱) (Ag : Mg = 1 : 1)	27	320	150	8.65	61.7
Ag-MgO-輕石(焼成) (Ag : Mg = 1 : 1)	35	270	150	5.95	73.7
Ag-Al ₂ O ₃ -輕石(焼成) (Ag : Al = 1 : 1)	35	270	150	9.38	58.5

(比は重量比)

次に金屬含量 10 % の種々の觸媒による除去をなした. 實驗結果は第5表に示す. 何れも擔體としては輕石を用ひ金屬鹽類より焼成したものである. 觸媒組成及實驗條件は表に示した.

第5表 金屬觸媒及活性炭による除去

ガス流速 30 l/hr. ガス流量 200 l

觸媒組成	反應溫度	充填層の長さ	ガス空間速度	硫黄含量	除去率
	C°	cm		g S/100m ³	%
CuO-PbCrO ₄ -輕石 (Cu:PbCrO ₄ =2:1) (Cu+Pb 10%)	450	25	470	0.23 (有機硫黄)	99.0
	450	35	330	<0.07 (有機硫黄)	—
	450	35	330	0.66 (全硫黄)	—
Ni-輕石 (Ni 10%)	350	25	470	3.18 (有機硫黄)	85.9
	350	35	330	0.12 (有機硫黄)	99.4
	350	35	330	3.12 (全硫黄)	—
Fe-Cu-輕石 (Fe:Cu=1:1) (Fe+Cu 10%)	300	35	330	0.07 (有機硫黄)	99.7
	300	35	330	0.82 (全硫黄)	—
Ag-輕石 (Ag 10%)	350	25	470	0.32 (有機硫黄)	98.6
活性炭	350	35	330	4.00 (有機硫黄)	82.3

(比はモル比)

銅-クロム酸鉛觸媒及鐵銅觸媒にては F. Fischer 氏等の發表と同様に優秀な成績を得た。硫黄含量として全硫黄とあるのは反應ガスより硫化水素を除去せずに定量したものである。

銅-クロム酸鉛觸媒、ニツケル觸媒及鐵-銅觸媒では反應溫度夫々 450°C. 350°C. 300°C. ガス空間速度は何れも 330 に於てガソリン合成用原料ガスとして充分な程度まで精製する事が出来る事が明となつた。しかし此等では反應ガスより充分に硫化水素を除去しなければならず又此等の觸媒によつては有機硫黄化合物が硫化水素に變化される割合は、極めて僅少で、大部分の有機硫黄化合物は觸媒金屬中に固定されてゐる事を認めた。

銀觸媒は含量を 10% にしても大した活性を示さない。又 F. Fischer 氏等により優秀とされた高温の活性炭も我々の實驗では餘り活性は大でない事が認められた。

前記の如く常溫に於ても酸化鐵で被覆した輕石及酸化鐵を主體としたルツクスマスでは約80%の除去が出来る事及上記の如く高温の觸媒に於ても有機硫黄化合物は硫化水素に變化されるよりむしろ觸媒中に固定されて除去される事實よりして、酸化鐵で被覆した輕石及ルツクスマスを高温に於て使用した。先づルツクスマスを用ひ、反應溫度 200°C, ガス空間速度 330 にて實驗し 87.7% の除去が出来た。ガス空間速度を同じにし溫度を上げ 300°C に於て 94.3% の除去が出来、350°C に於ては 0.07 g S/100m³ 以下まで精製出来た。この場合反應ガスより硫化水素を除去せずに全硫黄含量を定量したが、やはり 0.07 g S/100m³ 以下であつた。即ちルツクスマスを用ふると反應溫度 350°C, ガス空間速度 330 に於て反應ガスより硫化水素を除

去する事も無しにガソリン合成用原料ガスとして充分な程度 ($0.2 \text{ g S}/100\text{m}^3$ 以下) まで高度精製する事が出来る事を認めた。しかし空間速度を 470 にすると充分な除去は出来なかつた。此等の實驗結果を第 6 表に示す。

第 6 表 高温のルツクスマスによる除去

ガス流速 30 l/hr. , ガス流量 200 l

反應溫度 °C	充填層の長さ cm	ガス空間速度	硫黄含量 $\text{g S}/100\text{m}^3$	除去率 %
常 溫	12	250	3.26 (有機硫黄)	5.6
200	35	330	2.68 (有機硫黄)	87.7
300	35	330	1.28 (有機硫黄)	94.3
350	35	330	<0.07 (有機硫黄)	—
350	35	330	<0.07 (全 硫 黄)	—
350	25	470	1.11 (全 硫 黄)	—

第 7 表 高温の酸化鐵-輕石 (Fe_2O_3 30%) による除去

ガス流速 30 l/hr. , ガス流量 200 l

反應溫度 °C	充填層の長さ cm	ガス空間速度	硫黄含量 $\text{g S} / 100\text{m}^3$	除去率 %
常 溫	12	250	4.72 (有機硫黄)	79.1
300	35	330	1.82 (有機硫黄)	91.9
350	35	330	<0.07 (有機硫黄)	—
350	35	330	<0.07 (全 硫 黄)	—
350	25	470	1.81 (全 硫 黄)	—

酸化鐵により被覆した輕石 (Fe_2O_3 30%) を高温度に於て使用したがやはり上記のルツクスマスの場合と大體同様な結果を得た。これを第 7 表に示す。

斯の如く有機硫黄化合物をその中に固定し、反應後硫化水素を除去する手数を要しない様な除去剤を硫黄固定剤と呼ぶ事とする、ルツクスマスはアルミニウム精煉の際の廢滓であり、斯の如き酸化鐵を主體とする硫黄固定剤を使用すると非常に經濟的にガソリン合成用原料ガスの高度精製が出来る。