

公開特許公報

昭52—137402

⑤Int. Cl. ² C 10 K 1/34 C 01 C 1/242// B 01 D 53/02	識別記号	⑥日本分類 17 B 012 13(7) B 62 13(9) F 27 15 L 212 15 C 312	庁内整理番号 6946—46 7404—4A 6939—4A 7451—41 6816—41	④公開 昭和52年(1977)11月16日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	------	---	---	---

(全 4 頁)

④合成ガス中の有害物質除去法

①特 願 昭51—54354
②出 願 昭51(1976)5月14日
③発 明 者 木村彰一
日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
同 丸子盛久
日立市幸町3丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内
⑦発 明 者 高橋利彦
日立市幸町3丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
⑧出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号
⑨代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 合成ガス中の有害物質除去法

特許請求の範囲

1. 合成ガス中の硫化水素およびアンモニアをそれぞれ硫黄源、窒素源として硫酸アンモニウムを合成することを特徴とする合成ガスから硫化水素とアンモニアとを除去する方法において、合成ガス中の硫化水素を酸化アルミナ、酸化ケイ素の一方、又は両方を含有する鉄あるいは酸化鉄等の鉄化合物を用いて硫化鉄として除去し前記硫化鉄を焙焼して酸化鉄を再生すると同時に亜硫酸ガスを回収し、再生した酸化アルミナあるいは酸化ケイ素を含む酸化鉄を硫化水素除去用に循環再利用し、硫化水素を除去した合成ガス中のアンモニアを鉄を用いて窒化鉄として除去し、前記窒化鉄に硫化水素とアンモニアを除去した合成ガスの一部と水蒸気とにより得られる水素ガス分に富んだ還元ガスを接触せしめて鉄を再生すると同時にアンモニアを回収し、再生した鉄を合成ガス中のアンモニア除去用に

循環再利用し、前記回収亜硫酸ガスを酸化して得られる無水硫酸と前記回収アンモニアガスと水とから硫酸アンモニウムを生成することを特徴とする合成ガス中の有害物質除去法。

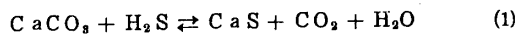
発明の詳細な説明

本発明は有害物質除去方法に係り、特に合成ガス中に含まれる硫化水素とアンモニアを効果的に除去し、かつ有効に利用する方法に関する。

化石燃料のガス化によりメタン等の気体燃料を合成する技術は古くから知られている。近年省資源、省エネルギーの観点から化石燃料のガス化によつて得られた高温度の合成燃料を、高温度の状態のままに利用することにより、熱効率を上げる技術が注目されている。しかるに化石燃料には必然的に硫黄分と窒素分が含まれており、ガス化の際それぞれ硫化水素、アンモニアとなつて数千ppm～数パーセントの濃度で合成燃料中に含有される。硫化水素は極めて腐食性に富み、かつ公害の面より大気中に放出できない。アンモニアは合成燃料の燃焼時に酸化窒素となり、公害源となる

ため、これら合成燃料中に含まれる硫化水素、アンモニアは合成燃料の使用に際しては是非とも除去しておかねばならない。高温ガス中の硫化水素、アンモニアの除去が要求される例は合成燃料等合成ガスに限らず多くあるが、一般に非常に困難な技術である。

従来高温での硫化水素の除去技術としては、炭酸カルシウムを用いる方法が知られている。これは

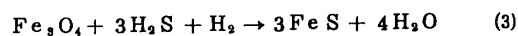
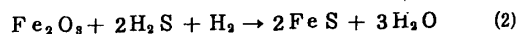


なる反応に基づくものであり、(1)式で示す反応の正反応で硫化水素を硫化カルシウムとして除去し、逆反応で炭酸カルシウムを再生して硫化水素を回収し、再生炭酸カルシウムを再び硫化水素除去剤として使用する方法である。しかるに、炭酸カルシウムと硫化水素との反応は表面反応であり、硫化カルシウムの殻が炭酸カルシウムを覆い(1)式の正反応が進みにくくなり、硫化水素の除去率が低い問題がある。しかも炭酸カルシウムでは合成ガス中のアンモニアを除去することはできない。

(3)

アンモニア除去用に循環使用し、前記回収亜硫酸ガスを酸化して得られる無水硫酸と前記回収アンモニアガスと水とから硫酸アンモニウムを生成することを特徴とする合成ガスからの硫化水素とアンモニアの除去方法である。

本発明は次の理論的、実験的根拠に基づくものである。すなわち、合成ガス中の硫化水素は次の反応式に従って酸化鉄により除去する。



(2)、(3)式の反応に必要な水素ガスは、合成ガスに通常10%余り含まれている水素ガスのごく一部を利用する。(2)(3)式で示す反応は特に500℃以上の高温において極めて速く、硫化水素は硫化鉄となつて捕集される。酸化鉄中に含まれる酸化アルミナ、酸化ケイ素は硫化水素と反応し難く、生成硫化鉄中にそのままの状態に含まれている。酸化アルミナ、酸化ケイ素は(2)、(3)式の反応が700℃以上で行なわれる場合に生成するFeSが焼結合金を生成するのを防止する効果がある。(2)(3)の反

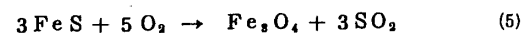
(5)

本発明の目的は、鉄および酸化鉄を用い、硫化水素とアンモニアを高温において高い効率で同時に除去するとともに、有効に利用する技術を提供するにある。

本発明は、合成ガス中の硫化水素およびアンモニアをそれぞれ硫黄源、窒素源として硫酸アンモニウムを合成することを特徴とする合成ガスから硫化水素とアンモニアとを除去する方法において合成ガス中の硫化水素を酸化アルミナ、酸化ケイ素の一方又は両方を含有する鉄あるいは酸化鉄等の鉄化合物を用いて硫化鉄として除去し、前記硫化鉄を焙焼して酸化鉄を再生すると同時に亜硫酸ガスを回収し、再生した酸化アルミナあるいは酸化ケイ素を含む酸化鉄を硫化水素除去用に循環使用し、硫化水素を除去した合成ガス中のアンモニアを鉄を用いて窒化鉄として除去し、前記窒化鉄に硫化水素とアンモニアを除去した合成ガスの一部と水蒸気とにより得られる水素ガス分に富んだ還元ガスを接触せしめて鉄を再生すると同時にアンモニアを回収し、再生した鉄を合成ガス中のア

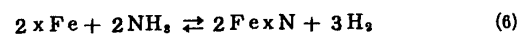
(4)

反応で得られた硫化鉄は400℃以上において酸化すなわち焙焼することにより酸化鉄と亜硫酸ガスとなる。



(4)、(5)式で再生された酸化鉄は(2)、(3)式で示す硫化水素除去反応に再使用され、亜硫酸ガスは回収されて硫酸アンモニウムの原料となる。

一方合成ガス中のアンモニアは約300℃以上において次の反応式に従って鉄と反応して窒化鉄を作り、合成ガス中から除去される。



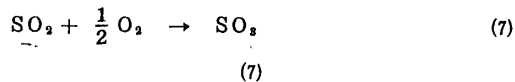
(6)式で示す反応は可逆反応であり、(6)式で得られた窒化鉄から鉄が(6)式の逆反応に従って再生される。(6)式の正、逆反応速度は水素ガス分圧、アンモニアガス分圧および温度によつて制御され、従つて平衡定数もこれらの関数として与えられ、水素分圧が高く、圧力温度が高くなるほど平衡は左にずれることが知られている。

合成ガス中の水素ガス濃度はせいぜい10%余

(6)

りであるので、(6)式の正反応に従つてアンモニアの除去反応が進行する。一方合成ガス中にはメタン一酸化炭素が約50%もしくはそれ以上含まれているので、これに水蒸気を添加してメタンの改質、一酸化炭素の変成を行えばおよそ70~80%の水素ガスを含む還元ガスが得られる。従つて硫化水素とアンモニアを除去した合成ガスの一部と水蒸気とを接触せしめ、水素ガスに富む還元ガスを作り、(6)式の正反応で生成した窒化鉄と高温、高圧力のもとで接触させるならば、(6)式の逆反応に従つて、鉄とアンモニアが生成する。ここで生成した鉄は、再びアンモニアの除去用として利用され、アンモニアは硫酸アンモニウム製造用の原料となる。

(4)、(5)式で示す酸化鉄再生反応で回収された亜硫酸ガスを酸化して無水硫酸とすれば、(6)式の逆反応で示す鉄の再生反応で回収されたアンモニアと、次の反応式に従つて反応し硫酸アンモニウムすなわち硫安を生成する。

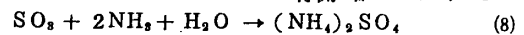


脱アンモニア反応器から得られる窒化鉄23と接触し、鉄を再生しアンモニアを生成する。再生された鉄25は脱アンモニア反応器35に送られ、アンモニア除去反応に用いられる。アンモニア回収反応器37で生成したアンモニアガスは、他のガスとともにサイクロン38にて鉄分との分離を受け、アンモニア回収ガス10となり、硫安合成塔41に送られる。

酸化鉄により硫化水素を除去して得られる硫化鉄21の一部もしくは全部は焙焼反応器33に送られて空気11により酸化され、酸化鉄を再生し亜硫酸ガスを回収する。ここで回収された亜硫酸ガスを含む空気12は、サイクロン34により再生酸化鉄22より分離されて、ライン13より酸化塔40に送られる。酸化40において亜硫酸ガスは無水硫酸となり、ライン14より硫安合成原料として硫安合成塔41に送られる。

硫安合成塔41では、アンモニア回収反応器37より来る回収アンモニア10と補給アンモニア18、および酸化塔40より来る無水硫酸14

(9)



本発明を一具体的実施例を用いて説明する。第1図は本発明の一実施例を示すプロセスフローシートである。

硫化水素とアンモニアを含む合成ガス1は、脱硫反応器31に送られ、焙焼反応器33によつて再生された酸化鉄22と接触して硫化水素の除去処理を受ける。硫化水素の除去処理を受けた合成ガス2は、サイクロン32にて硫化鉄21と分離される。硫化鉄粉末の分離処理を受けた合成ガス3は、脱アンモニア反応器35に送られて、再生鉄25との接触によりアンモニアの除去処理を受ける。アンモニアを除去した合成ガス4は、サイクロン36によつて窒化鉄粉末26から分離される。硫化水素、アンモニアの両者の除去された合成ガス5の一部6は水蒸気改質炉39に送られ、水蒸気15の添加により合成ガス中のメタン、一酸化炭素の改質、変成が起り水素が生成される。水蒸気改質により水素ガス濃度の高くなつた還元ガス7は、アンモニア回収反応器37に送られて、

(8)

と水17とが反応し、硫酸アンモニウムすなわち硫安27を生成する。補給アンモニア18は、回収アンモニアと無水硫酸との当量関係を保つべく供給されるものであるから、余剰ガス16には未反応アンモニア、無水硫酸はほとんど含まれない。余剰ガスの主成分は窒素、水素、炭酸ガスであるから、燃料として用いることができる。

本発明の一実施例によるならば、高温度において合成ガスより硫化水素とアンモニアを同時に除去することができ、さらに合成ガスから除去した硫化水素とアンモニアを原料として硫酸アンモニウムを合成することができるので、熱効率が極めて高く、有害物質の付加価値を大きく高めることにより、運転経費の低減をはかることができる。しかも、鉄化合物中に酸化ケイ素、あるいは酸化アルミナを充填することによつて700℃以上高温脱硫に於ても生成する硫化鉄が焼結合金を作ることなく、除去剤を繰り返し使用できる。

本発明は第1図に示したフローシートならびにこれを構成する機器に限定されるものではない。

00

本発明によるならば、高温度における合成ガスからの硫化水素とアンモニアの同時除去と、これら有害物質の有効利用を実現する技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一具体的実施例を示すプロセスフローシートである。

符号の説明	
1	合成ガス
7	還元ガス
10	アンモニア回収ガス
13	亜硫酸ガス回収ガス
14	無水硫酸
15	水蒸気
17	水
18	補給アンモニア
21	硫化鉄
22	酸化鉄
23	窒化鉄
25	鉄

27	硫安
31	脱硫反応器
33	焙焼反応器
35	脱アンモニア反応器
37	アンモニア回収反応器
39	改質炉
40	酸化塔
41	硫安合成塔

代理人 弁理士 高橋明夫



第1図

