

## 公開特許公報

昭52—137403

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

(全 4 頁)

⑤ 合成ガス中の硫化水素とアンモニアの除去方法

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

① 特 願 昭51—54355

⑦ 発 明 者 高橋利彦

② 出 願 昭51(1976)5月14日

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 木村彰一

⑧ 出 願 人 株式会社日立製作所

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

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

同 丸子盛久

⑨ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

## 明 細 書

発明の名称 合成ガス中の硫化水素とアンモニアの除去方法

## 発明の詳細な説明

本発明は有害気体除去装置に係り、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する方法に関する。

## 特許請求の範囲

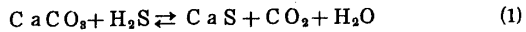
1. 合成ガス中の硫化水素とアンモニアの除去において、硫化水素を除いた合成ガス中のアンモニアを酸化アルミナ、酸化ケイ素の一方又は両方を含有する鉄あるいは酸化鉄等の鉄化合物を用いて窒化鉄として除去し、前記窒化鉄に硫化水素とアンモニアを除去した合成ガスの一部と水蒸気とにより得られる水素ガスに富んだ還元ガスを接触せしめ、鉄を再生すると同時にアンモニアを回収し、前記酸化アルミナ又は酸化ケイ素を含む再生鉄化合物を用いて合成ガス中の硫化水素を硫化鉄として除去し、前記硫化鉄を焙焼することにより酸化鉄を再生して亜硫酸ガスを回収し、前記再生酸化鉄を再び合成ガス中のアンモニア除去用に循環使用することを特徴とする合成ガス中の硫化水素とアンモニアの除去方法。

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、同じく公害源となるため大気中への放来は出来なくなる。この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是非とも除去しておかなければならない。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。

従来高温度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

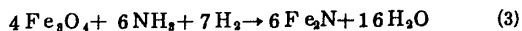
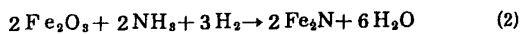


なる反応に基づくものであり、(1)式で示す反応の正反応で硫化水素を硫化カルシウムとして除去し、逆反応で炭酸カルシウムを再生して硫化水素を回収し、再生炭酸カルシウムを再び硫化水素除去剤として使用する方法である。しかるに、炭酸カルシウムと硫化水素との反応は表面反応であり、硫化カルシウムの殻が炭酸カルシウムの表面を覆い(1)式の正反応が進みにくくなつて、硫化水素の除去率が低いと云う問題がある。しかも炭酸カルシウムでは合成ガス中のアンモニアを除去することはできない。

本発明の目的は、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

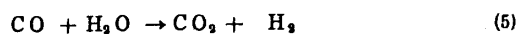
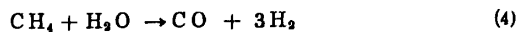
(3)

合成ガス中の硫化水素を除去した後酸化鉄により窒化鉄として除去される。代表的反応式は次式で表わされる。



(2)(3)式の反応に必要な水素ガスは、合成ガス中に通常10%程度含まれている水素ガスのごく一部を利用する。(2)(3)式で表わされる反応は、約500℃から活発となる。

合成ガス中にはメタン、一酸化炭素が50%程度含まれているが、これらは次式で示すように水蒸気により改質、変成される。



従つて、硫化水素およびアンモニアを除去した合成ガスの一部に水蒸気を加えてメタンの改質、一酸化炭素の変成を行えば、約70%程度の水素を還元ガスが得られる。ここで得られた還元ガスを(2)、(3)式で得られる窒化鉄に接触させるならば次の反応式で表わされるように、窒化鉄から鉄

(5)

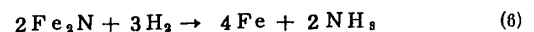
化合物を用いて硫化水素とアンモニアとを高温度において高い効率で同時に除去する技術を提供するにある。

本発明は、合成ガス中の硫化水素およびアンモニアの除去方法において、硫化水素を除いた合成ガス中のアンモニアを酸化アルミナ、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に富んだ還元ガスを接触せしめ、鉄を再生すると同時にアンモニアを回収し、前記酸化アルミナ、酸化ケイ素を含む鉄化合物を用いて合成ガス中の硫化水素を硫化鉄として除去し、前記硫化鉄を焙焼することにより酸化鉄を再生して亜硫酸ガスを回収し前記再生酸化鉄を再び合成ガス中のアンモニア除去用に循環使用することを特徴とする合成ガス中の硫化水素とアンモニアの除去方法である。

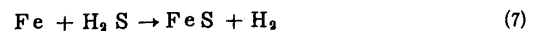
本発明は次の理論的、実験的根拠に基づくものである。すなわち、合成ガス中のアンモニアは、

(4)

が再生され、アンモニアが生成する。



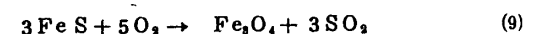
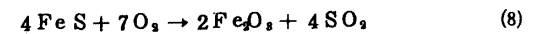
(6)式に従つて再生された鉄は、合成ガス中の硫化水素と反応して硫化鉄となる。



合成ガス中の硫化水素は(7)式に従つて除去される。

鉄化合物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鉄中にそのまま含まれている。酸化アルミナ、酸化ケイ素は(7)式の反応が700℃以上で行なわれる場合に、FeSが焼結合金を生成するのを防止する効果がある。

(7)式により得られた硫化鉄は、焙焼すなわち酸化することにより酸化鉄となり、亜硫酸ガスを発生する。



硫化鉄の焙焼により再生された酸化鉄は、(2)(3)式で示すアンモニアの除去反応に再び使用される。

以上により酸化アルミナ、酸化ケイ素を含有する鉄は酸化鉄、窒化鉄、鉄、硫化鉄とその形態を

(6)

変えつつアンモニア、硫化水素を除去し、循環使用される。

本発明を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はまず脱硫反応器31に送られ、酸化ケイ素又は酸化アルミナを含む鉄14との反応によつて硫化水素が硫化鉄となつて除去される。脱硫反応器31で生成した硫化鉄15は、焙焼反応器34に送られて酸化され酸化鉄を再生し、亜硫酸ガスを発生する。焙焼反応器34で再生された酸化鉄16は、灰分分離機37で灰分18の分離除去を受けたのち、酸化ケイ素、酸化アルミナを含む補給酸化鉄12とともに脱アンモニア反応器32へ送られる。脱アンモニア反応器32内では、脱硫反応器31において硫化水素の除去処理を受け、サイクロン42において硫化鉄粉末の分離除去された合成ガス2と酸化鉄とが接触し、合成ガス中のアンモニアが窒化鉄となつて除去される。脱アンモニア反

(7)

鉄や酸化鉄等の鉄化合物を用い、しかも同一鉄をその化合物形態を変えるだけで硫化水素除去とアンモニア除去の両者に用いることができるので、プロセスの操作が簡単で、また非常に高い除去率で合成ガスの温度を下げることなく硫化水素、アンモニアの両有害物質を除去することができる。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℃以上の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出来る。

本発明は第1図に示したプロセスフローシートおよびこれを構成する機器に限定されるものではない。

本発明によるならば、高温度において高い高率で硫化水素とアンモニアの両者を除去することが出来るので、合成ガスからの硫化水素とアンモニアの極めて効果的な除去技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示すプロセスフロ

(9)

反応器32で生成した窒化鉄13は、アンモニア回収反応器33に送られる。一方脱アンモニア反応器32においてアンモニアの除去処理を受け、サイクロン39によつて窒化鉄粉末を分離した合成ガス3の一部は改質炉38に送られ、水蒸気20との接触により、合成ガス中に含まれるメタンと一酸化炭素がそれぞれ改質、変成されて、水素ガスに富んだ還元ガス4となる。アンモニア回収反応器33内では、窒化鉄13と還元ガス4との接触により、鉄が生成しアンモニアが回収される。アンモニア回収反応器33で生成した酸化ケイ素、酸化アルミナを含有する鉄14は、脱硫反応器31に送られて、合成ガス1からの硫化水素除去反応にたずさわる。

焙焼反応器34で発生した亜硫酸ガスを含む焙焼反応器の出口ガスは、サイクロン41にて酸化鉄粉末の分離処理を受けて亜硫酸ガス回収ガス7となる。

本発明の一実施例によるならば、硫化水素、アンモニアとの反応性が高温度において著しく強い

(8)

シートである。

符 号 の 説 明

1~3	合成ガス
4	還元ガス
5	アンモニア回収ガス
6	空気
7	亜硫酸ガス回収ガス
13	窒化鉄
14	鉄
15	硫化鉄
17	酸化鉄
20	水蒸気
31	脱硫反応器
32	脱アンモニア反応器
33	アンモニア回収反応器
34	焙焼反応器

代理人 弁理士 高橋明夫

第 1 圖

