

公開特許公報

昭52—137404

⑤ Int. Cl. <sup>2</sup> C 10 K 1/34 C 01 C 1/242// B 01 D 53/02	識別記号	⑤ 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)

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

⑦ 発明者 高橋利彦

① 特 願 昭51—54362

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

② 出 願 昭51(1976)5月14日

⑧ 出 願 人 株式会社日立製作所

⑦ 発 明 者 木村彰一

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

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

⑨ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

同 丸子盛久

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。

除去用に循環使用し、前記回収アンモニアと、水と、前記回収亜硫酸ガスの酸化にて得られる無水硫酸とから硫酸を合成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。

特許請求の範囲

発明の詳細な説明

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中の硫化水素と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、酸化アルミナあるいは酸化ケイ素を含有する鉄を再生すると同時にアンモニアを回収し、前記再生鉄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

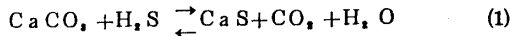
本発明は有害気体除去装置に係り、特に合成ガス中に含まれる硫化水素とアンモニアを効果的に除去すると同時に有効に利用する方法である。

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出は出来なくなる。このためこれら合成燃料中に含まれ硫化水素、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、



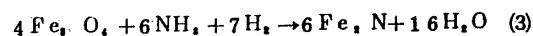
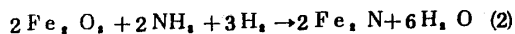
なる反応に基づくものであり、(1)式で示す反応の正反応で硫化水素を硫化カルシウムとして除去し、逆反応で炭酸カルシウムを再生して硫化水素を回収し、再生炭酸カルシウムを再び硫化水素除去剤として使用する方法である。しかるに、炭酸カルシウムと硫化水素との反応は表面反応であり、硫化カルシウムの殻が炭酸カルシウムの表面を覆い、

(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

(3)

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し、前記回収アンモニアと、前記回収亜硫酸ガスの酸化にて得られる無水硫酸と、水とから硫酸を合成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。

本発明は次の論理的、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、合成ガス中の硫化水素を除去した後酸化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

(5)

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1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水素とアンモニアとを高温において高い効率で同時に除去し、かつこれら有害物質を有効に利用する技術を提供するにある。

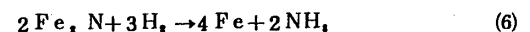
本発明は、合成ガス中の硫化水素およびアンモニアをそれぞれ硫黄源、窒素源として硫酸アンモニウムを合成することを特徴とする合成ガス中の硫化水素とアンモニアの除去方法において、硫化水素を除いた合成ガス中のアンモニアを酸化アルミナ、又は酸化ケイ素の1方あるいは両方を含有する鉄あるいは酸化鉄等の鉄化合物を用いて窒化鉄として除去し、前記窒化鉄に硫化水素とアンモニアを除去した合成ガスの一部と水蒸気とにより得られる水素ガスに富んだ還元ガスを接触せしめ、酸化アルミナ、酸化ケイ素を含有する鉄を再生すると同時にアンモニアを回収し、前記再生鉄を用いて合成ガス中の硫化水素を硫化鉄として除去し、

(4)

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%程度の水素を含む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。

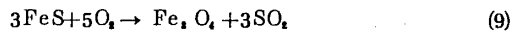
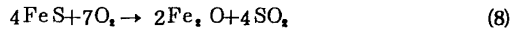
鉄化合物中に含まれる酸化アルミナ、酸化ケイ素は硫化水素と反応し難く生成鉄中にそのまま含まれている。

酸化アルミナ・酸化ケイ素は(7)式の反応が700

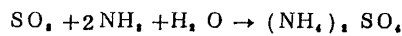
(6)

℃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。酸化鉄の再生と同時に生成する亜硫酸ガスは酸化することにより無水硫酸となり、(6)式に従つて再生されたアンモニア、および水と反応して硫酸アンモニウムすなわち硫安を生成する。



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変えつつアンモニア、硫化水素を除去し、循環使用され、合成ガス中に含まれていた硫化水素とアンモニアは、硫安として除去される。

(7)

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30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で生成した酸化アルミナ、酸化ケイ素を含有する鉄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となり、酸化塔35に入る。酸化塔35内で亜硫酸ガスが酸化されて無水硫酸が生成し、無水硫酸回収ガス8となつて酸化塔35より出る。

アンモニア回収反応器33で回収されたアンモニアを含むアンモニア回収反応器33の出口ガス

(9)

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、酸化アルミナ、酸化ケイ素を含む鉄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、酸化アルミナ、酸化ケイ素を含む補給酸化鉄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

(8)

は、サイクロン40により粉末の分離処理を受けて、アンモニア回収ガス5となる。

アンモニア回収ガス5および無水硫酸回収ガス8は、補給アンモニア9および水10とともに硫安合成塔36に入り、硫安19を生成する。余剰ガス11はアンモニア、硫化水素をほとんど含まず、水素窒素、炭酸ガスを主成分とするので燃料として使用される。

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において著しく強い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、更にこれら有害物質を原料として硫安を製造することができるので、極めて効果的である。

しかも鉄化合物中に酸化ケイ素又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

(10)

硫に於ても生成する硫化鉄が焙焼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効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、更にこれらを原料として硫安を製造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ーシートである。

8	無水硫酸回収ガス
10	水
13	窒化鉄
14	鉄
15	硫化鉄
17	酸化鉄
19	硫安
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
35	酸化塔

代理人 弁理士 高橋明夫

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 窒気
- 7 重硫酸ガス回収ガス

(11)

(12)

第 一 図

