

公開特許公報

昭52—137405

⑤Int. Cl². 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)

⑤④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—54363

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。

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

特許請求の範囲

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。

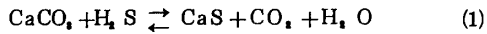
1. 合成ガス中の硫化水素およびアンモニアの除去方法において、合成ガス中の硫化水素を酸化アルミナ、酸化ケイ素の一方又は両方を含有する鉄あるいは酸化鉄等の鉄化合物を用いて硫化鉄として除去し、前記硫化鉄を焙焼することにより酸化アルミナ、あるいは酸化ケイ素を含有する酸化鉄を再生して亜硫酸ガスを回収し、前記再生酸化鉄を再び合成ガス中の硫化水素除去用に循環使用し、硫化水素を除去した合成ガス中のアンモニアを鉄を用いて窒化鉄として除去し、前記窒化鉄に硫化水素とアンモニアを除去した合成ガスの一部と水蒸気とにより得られる水素ガスに富んだ還元ガスを接触せしめ、鉄を再生するとともにアンモニアを回収し、前記再生鉄を硫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

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で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。このためこれらの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。

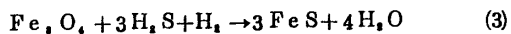
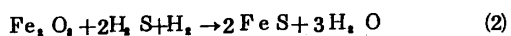
本発明の目的は酸化アルミナ、酸化ケイ素の1

(3)

アンモニアの除去方法である。

本発明の次の理論的、実験根拠に基づくものである。

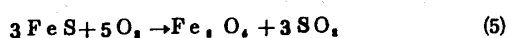
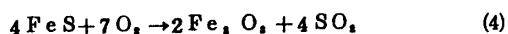
合成ガス中の硫化水素は、次の反応式で示す如く酸化鉄と反応して硫化鉄となつて除去される。



上の(2)、(3)式で示す反応に必要な水素は、合成ガス中に通常10%余り含まれている水素ガスのごく一部を利用する。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。

硫化水素と酸化鉄との反応によつて生成した硫化鉄は、空気酸化すなわち焙焼することにより次式の如く酸化鉄となり、亜硫酸ガスを生成する。



(5)

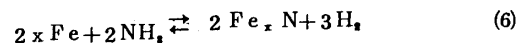
方又は両方を含有する鉄あるいは酸化鉄等の鉄化合物を用いて硫化水素とアンモニアとを高温において高い効率で同時に除去する技術を提供するにある。

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、合成ガス中の硫化水素を酸化アルミナ、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鉄として除去し、前記硫化鉄を焙焼することにより酸化アルミナあるいは酸化ケイ素を含有する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環元ガスを接触せしめ、鉄を再生するとともにアンモニアを回収し、前記再生鉄を硫化水素を除去した合成ガス中のアンモニアの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

(4)

(4)(5)式に従つて再生された酸化アルミナあるいは酸化ケイ素を含有する酸化鉄は、(2)(3)式で示す硫化水素除去反応に再び使用され、これをくりかえす。

硫化水素を除去した後の合成ガス中のアンモニアは、鉄と反応して窒化鉄となり、合成ガス中より除去される。



(6)式で表わされる反応は可逆反応であるが、合成ガス中の水素濃度が10%程度であるため、平衡は右にずれ、アンモニアはほとんど全部反応して窒化鉄となる。

(6)式の正反応で生成した窒化鉄から鉄を再生しアンモニアを回収するには、すなわち(6)式の逆反応を進行させるには、窒化鉄の反応雰囲気の水素環元性とし、圧力、温度を調整すれば良い。水素還元性ガスは次のようにして使うことができる。

合成ガス中にはメタン、一酸化炭素が50%余りもしくはそれ以上含まれている。これは次式で示すように水蒸気により改質、変成される。

(6)



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%もしくはそれ以上の水素を含んだ還元ガスが得られる。ここで得られる還元ガスを(6)式の正反応で得られた窒化鉄に接触させるならば、逆反応が起り鉄が再生されアンモニアが回収される。

再生された鉄は再びアンモニア除去用に循環使用される。

以上により酸化鉄、鉄を用いることにより硫化水素、アンモニアの除去を行うことができ、除去剤である酸化鉄、鉄は再生して循環使用することができる。

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、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、酸化アルミナあるい

(7)

れた合成ガスは、サイクロン39で固体粉末の分離処理を受け、浄化された合成ガス3となる。硫化水素アンモニアの両者を除去した合成ガス3の一部は改質炉38に送られ、水蒸気20の添加のもとに改質、変成されて水素ガス分に富んだ還元ガス4となる。

脱アンモニア反応器32で得られた窒化鉄13は、アンモニア回収反応器33に送られて、還元ガス4と接触し、鉄を再生しアンモニアを生成する。ここで生成したアンモニアを含むガスは、サイクロン40にて固体粉末の分離処理を受けてアンモニア回収ガス5となる。アンモニア回収反応器33で再生された鉄14は、脱アンモニア反応器32にもどされアンモニア除去反応に循環使用される。

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極めて強い酸化鉄や鉄を用い、しかもこれら酸化鉄、鉄が容易に再生でき循環使用できることから、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

(9)

は酸化ケイ素を含む酸化鉄17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に送られて空気6により酸化され酸化鉄を再生して亜硫酸ガスを生成する。ここで生成した亜硫酸ガスを含むガスは、サイクロン41にて固体粉末を分離して、亜硫酸ガス回収ガス7となる。焙焼反応器31で再生された酸化鉄16は、灰分分離機37で灰分18の分離除去処理を受けたのち、補給酸化鉄12とともに硫化水素除去用の酸化鉄17となつて脱硫反応器31に入り、合成ガス中の硫化水素の除去用に供され、循環使用される。

硫化水素の除去処理を受けた合成ガスは、サイクロン42によつて固体粉末の分離処理を受け、合成ガス2となつて脱アンモニア反応器32に入る。

脱アンモニア反応器32では、合成ガス中のアンモニアが鉄14と反応して窒化鉄となつて除去される。

脱アンモニア反応器32でアンモニアが除去さ

(8)

アの両有害物質を除去することができ、極めて効率良く脱硫、脱アンモニア処理を行なうことができる効果がある。

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いても生成する硫化鉄が焙焼合金を作る事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、また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できるので、極めて効果的な合成ガスからの有害物質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。

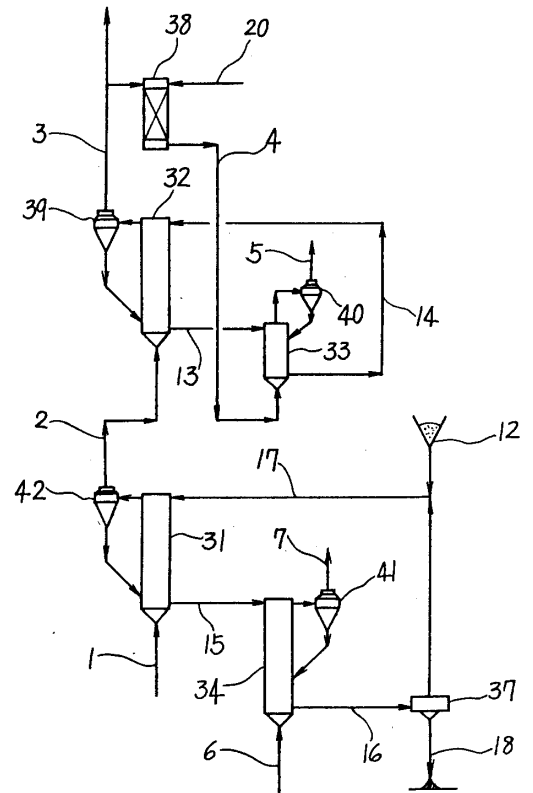
符 号 の 説 明

- | | |
|-------|-----------|
| 1 ~ 3 | 合成ガス |
| 4 | 還元ガス |
| 5 | アンモニア回収ガス |

(10)

第1図

- 6 空気
 - 7 亜硫酸ガス回収ガス
 - 12 補給酸化鉄
 - 13 窒化鉄
 - 14 鉄
 - 15 硫化鉄
 - 16~17 酸化鉄
 - 18 灰分
 - 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
 - 38 改質炉
- 代理人 弁理士 高橋明夫



(ii)