接触酸化脱硫法による炭酸ガス精製法(Ⅱ)

—接触酸化ガスの精製および亜硫酸ガスの回収—

—昭和 36 年 2 月 3 日受理—

別府化学工業株式会社 村 山 和 雄

要旨：一炭酸ガスの脱硫、特にイオウ分の多い原油を用いて加圧油ガス化を行ない、脱硫せずに一酸化炭素変成後回収した炭酸ガスの脱硫に接触酸化脱硫法を適用する利点、およびその場合の触媒については前報にのべた。

本報においては、接触酸化ガス中の微量のイオウおよび残留硫化水素を除去精製後、亜硫酸液により亜硫酸ガスの回収を行なう方法、亜硫酸吸収液に濃硫酸を添加分解して亜硫酸ガスを回収後の分解液を硫酸原料に用いる際の処理方法、接触酸化脱硫装置出口ガス中の残留酸素の除去方法につきのべ、接触酸化脱硫法としての酸化後の全工程の研究結果を報告する。

I 緒 言

前報にのべたとおり 1~2% の硫化水素を含む炭酸ガスに酸素を加えて接触酸化を行なった酸化ガス中には 100mg/m³ 以下、普通 50mg/m³ 以下の残留硫化水素、0.1~0.2% の残留酸素、30~60g/m³ の亜硫酸ガス、50S mg/m³ 以下、普通 20S mg/m³ 以下の硫化カルボニルを含有する。このガスより亜硫酸ガスを回収する方法としては、ジメチルアニリン¹⁾またはスルフィジン²⁾のような溶媒による洗滌法または塩基性硫酸アルミニウム³⁾を用いる方法があるが複雑であり、硫酸設備を近くに有する工場では亜硫酸溶液で洗滌し、洗滌液は安水を補給しながら常に一部を抜出し、これに濃硫酸を添加分解し、亜硫酸ガスを回収の上分解液を硫酸製造に用いるのが最も便利である。

この方法をとる場合は、亜硫酸ガス回収を行なうに先立ち、ガス中の微量のイオウおよび残留硫化水素を除去精製することが上記分解液の腐蝕性防止の上から必要である。また接触酸化器の始動停止時は、触媒温度が低いからイオウの生成および硫化水素の残留多く、この生成イオウの若干は酸化器後に沈積し、正常操業時に多少吸収系統に流入してくる。従つて接触酸化ガスはまず第一にイオウの除去精製を行ない、つぎに残留硫化水素除去を行ない、しかる後亜硫酸ガスの回収を行なう。イオウの除去は水洗塔にて循環水によりイオウを洗滌捕集し、水は汚過器をとおして循環する方法が考えられる。残留硫化水素の除去には循環亜硫酸液で洗滌する方法が考えられ、ガス中には大量の

亜硫酸ガスが共存するので亜硫酸液中には亜硫酸アンモンは存在せず、酸性亜硫酸アンモンとこれが硫化水素と反応して生成したチオ硫酸アンモンおよびポリチオン酸アンモンが存在する。硫化水素の脱硫には亜硫酸アンモンより酸性亜硫酸アンモンが有効であるので甚だ好都合である。またイオウは前段において除いてあるので亜硫酸液のイオウによる消耗は起らない。亜硫酸ガスを含み炭酸ガス中の硫化水素の脱硫に接触硫酸除害設備⁴⁾より得た亜硫酸液を用いる研究としては、藤村、川角の特許⁵⁾および報告⁶⁾がある。

かようにして精製した接触酸化ガスは上記とは別箇の亜硫酸液洗滌系統により亜硫酸ガスの回収を行なう。亜硫酸液による亜硫酸ガスの洗滌回収については接触硫酸除害設備として中尾、川道の特許⁷⁾および住友化学の報告⁸⁾があり、またこの吸収反応については H. F. Johnstone⁹⁾の報告がある。以上のようにガス中の微量のイオウおよび残留硫化水素を除去した後亜硫酸ガス回収を行えば、液中にはチオ硫酸およびポリチオン酸のような特にステンレススチールに対し腐蝕性のある物質はほとんど生成しない。

しかしながら上記吸収液を硫酸添加分解した分解液は、接触硫酸除害設備より生成する亜硫酸液の硫酸添加分解液と同様に、同一の稀釈酸度において普通の硫酸に比べると若干腐蝕性が多いから、液を硫酸添加分解する際の条件を検討し、硫酸添加による温度上昇を利用してある酸度とある滞留時間を与えることにより腐蝕性の全くない液にすることができることを見出し

た。

接触酸化脱硫装置出口ガスはまた 0.1~0.2% の残留酸素を含有しているので、精製炭酸ガスの使用目的によつてはこの残留酸素をさらに低下したい場合があり、そのときはガス中の 0.5% 内外の残留酸素により燃焼除去すればよく、脱硫装置出口ガスを市販酸化ニッケル触媒またはパラジウム系触媒を充填した酸化器に 80~250°C で通ずればよい。

Ⅱ 亜硫酸液によるイオウ化合物の吸収

亜硫酸液による亜硫酸ガスの吸収は(1)式のとおり亜硫酸アンモンが吸収反応を行なうのであるから pH の高い液相吸収能力が大である。

しかるに吸収液を一部抜出して濃硫酸添加分解を行なうときは(2)、(3)式のとおり酸性亜硫酸の方がアンモニア単位量当りまたは添加硫酸単位量当りの亜硫酸ガス発生量が多い。

従つて亜硫酸ガス回収は2段に行ない第1回収塔は pH の低い酸性亜硫酸の多い亜硫酸液で、第2回収塔は pH の高い正亜硫酸の多い亜硫酸液で洗滌を行ない、安水を第2回収塔へ補給し、余剰第2塔液を第1塔へ移し、第1塔液をたえず一部抜出して硫酸添加分解を行なうのが最も合理的である。

亜硫酸液による硫化水素の吸収はつぎの(4)、(5)式で示されている。

ところが後に実験の項でものべるように同一亜硫酸液を用いて繰返し脱硫を行なつたときの液組成の変化をみると、(4)式のように酸性亜硫酸がまず減少して行きこれが消耗すれば脱硫率は急激に低下し、酸性亜硫酸の存在する間は正亜硫酸の変動は少ない。これよりして硫化水素の脱硫は主として(4)式の反応によるものであると思われる。しかし正しくはこの他にも種々の反応が起り真の脱硫機構は相当複雑なものと思われる。また硫化水素除去塔に入るガス中には 30~60g/m³ の亜硫酸ガスを含むため、循環亜硫酸液中の亜硫酸塩はすべて酸性塩で正塩を含まないが、脱硫反応は主として(4)式によるものであるから硫化水素除去は

能率よく行なわれ好都合である。またガス中に亜硫酸ガス、イオウを含むときはつぎの(6)、(7)式も起る。

従つてもし硫化水素洗滌を行なう以前にガス中のイオウを除去しておかなければ、亜硫酸液は消耗してチオ硫酸を生成し、硫化水素の除去能力を減退する。硫化水素洗滌液は循環使用し、酸性亜硫酸の一定量(たとえば 1~2mol/l)を常に含有するように常にまたは間歇的に循環液の一部を廃棄すると共に第1亜硫酸ガス回収塔液を同量補給する。この廃棄液量は除去硫化水素量が少ないのでわずかであり経済上の問題とならない。

もしイオウおよび硫化水素の除去を行なわずに亜硫酸ガス回収を行なえば、回収液中にはチオ硫酸およびポリチオン酸が数 g/l 以上生成する。従つてこれを硫酸添加分解すると、(2)、(3)式のほかに次の(8)、(9)、(10)式もおこるはずであるが、これらの反応はその反応速度がおそく、特にポリチオン酸の分解速度はおそい。

もしチオ硫酸およびポリチオン酸が残留すると、この分解液を硫酸製造に用いるときステンレススチールに腐蝕を起す可能性が生ずる。これを防止するにはあらかじめガス中のイオウおよび硫化水素を除去しておくことが必要であるが、さらに完全を期するため硫酸分解時の条件を規定して分解を促進することが考えられる。

Ⅲ 硫化水素および亜硫酸ガスの吸収

実験および考察

接触酸化ガス中の亜硫酸ガスを亜硫酸アンモン、酸性亜硫酸アンモン混合溶液を用いて吸収する場合の接触時間、液の pH、液ガス比の影響を求めため、内径 34mm、充填層長 290mm のガラス円筒に 3~4φ×4~5mm のガラス管ラシリングを充填した吸収塔を用い、30°C で CO₂ 98%、SO₂ 2% のガスを吸収試験した結果を第1表に示す。

第1表では吸収液の pH が 6 以上のとき亜硫酸ガスの除去率 99% 以上となっている。また亜硫酸ガス除去率は同一液では接触時間よりむしろガス液流量(容積)比 G/L に影響され、液組成としては pH の影響は甚大である。洗滌後のガス中の残留亜硫酸ガス

第1表 亜硫酸液による亜硫酸ガスの吸収

実験 番号	全 SO ₂ g/l (mol/l)	NH ₄ HSO ₃ g/l (mol/l)	(NH ₄) ₂ SO ₃ g/l (mol/l)	(NH ₄) ₂ SO ₄ g/l (mol/l)	全 NH ₃ g/l (mol/l)	pH (比重)	接触 時間 sec	ガス液 流量比 G/L	SO ₂ 除去率 %	出口ガス 中 SO ₂ g/m ³	同 左 計算値 g/m ³
1-1	111.4	103.2	81.0	47.1	54.1	6.2	3.3	300	98.7	0.86~0.63	0.14
2	(1.740)	(1.042)	(0.693)	(0.372)	(3.172)	(1.109)	5	200	99.6	0.29~0.23	0.14
3							5	100	99.7	0.22~0.17	0.14
4	141.2	211.7	8.0	60.4	54.3	5.1	5	100	68.8	18.3~17.9	5.4
5	(2.207)	(2.133)	(0.069)	(0.458)	(3.191)	(1.127)	5	67	79.0	12.7~11.0	5.4
6							5	50	86.6	8.13~7.33	5.4
7							5	100	64.8	21.3~21.0	7.6
8	142.7	215.6	6.1	60.0	54.3	5.0	5	50	80.6	12.3~10.9	7.6
9	(2.230)	(2.177)	(0.053)	(0.454)	(3.191)	(1.127)	10	100	64.3	21.2~21.0	7.6
10							10	50	82.6	10.9~9.57	7.6

を低下するには pH の高い液を用いる必要があるの
で、洗滌を2段に行ない第2塔は pH は高いが濃度の
低い液にすれば逃出アンモニアを可及的少くでき、ま
た2塔式にして pH の低い酸性亜硫酸の多い第1塔液
を抜出すようにすれば1塔式にするよりも所要アンモ
ニア単位量当りの亜硫酸ガス除去効率が上昇する。な
お第1表 1-1~1-3 の逃出ガス計算値は SO₂ 0.14g/
m³, NH₃ 7.1mg/m³ である。

つぎに亜硫酸ガスの水洗を SO₂ 1.66~1.83g/m³ の
炭酸ガスについて行なった結果を第2表に示す。

第2表 亜硫酸ガスの水洗除去

実験 番号	ガス中 SO ₂ g/m ³	接触 時間 sec	ガス液 流量比 G/L	出口ガス 中 SO ₂ mg/m ³	平均 SO ₂ 除去率 %
2-1	1.75~1.70	5	100	300~180	85.2
2	1.83~1.71	5	50	58~31	97.8
3	1.71~1.66	5	33.3	31~21	98.2

亜硫酸ガスの水洗の場合も亜硫酸ガス除去率に対する
ガス液流量比の影響は甚だ大である。

酸化器出口ガス中には少量の硫化水素 (普通 50mg/
m³ 以下) を残留しているので、酸化器出口ガスは亜
硫酸ガス洗滌回収を行なう前に硫化水素除去を行なう。

そこでつぎの第3表に示すような酸性亜硫酸を主成
分とする溶液を用い、原料ガスとして便宜上 CO₂ 98
%, H₂S 2% のガスを用いて 15~20°C で行なった吸
収試験の結果を第3表に示す。

第3表より脱硫率には接触時間, G/L 共に相当の影
響があることがわかる。また脱硫率は一般に非常に高
い。

次に同一脱硫液を繰返し洗滌に用いて同上ガスを洗
滌し、液中の全 SO₂ の減少, チオ硫酸アンモンの増
加, 脱硫率の低下をしらべた。ただし接触時間 5sec,
G/L 100, 吸収温度 15~20°C とし、その結果を第4
表に示す。

第4表において (NH₄)₂SO₄ は全 NH₃mol 数と S
O₃'', HSO₃'', S₂O₃'' の各 mol 数の和との差から求
めているので真の SO₄'' mol 数を示さず, SO₄'' と
S₂O₃'' のごときポリチオン酸との和をあらわしてい
る。第4表からこの脱硫反応はⅡの (4), (5) 式の中
(4) 式に近いことがわかる。もちろん真の脱硫反応は
これらのほか、複雑な反応が多数起っているものと考え
られる。

別の脱硫液を用いて H₂S 1.5~2.2g/m³ の炭酸ガ
スを連続的に脱硫し、液中の NH₄HSO₃ がほとんど

第3表 亜硫酸液による硫化水素除去

亜硫酸液組成				実験番号	接触時間 sec	ガス液 流量比 G/L	脱硫率 %	出口ガス中 SO ₂ g/m ³
成 分	mol/l	g/l	比重					
比 重	1.245			3-1	3.3	100	95.3	3.40
全 SO ₂	4.871	312		2	5	50	98.9	1.77
全 NH ₃	6.614	113		3	5	100	97.9	2.39
NH ₄ HSO ₃	4.472	443		4	5	133	97.7	2.59
(NH ₄) ₂ SO ₃	0.399	46.3		5	5	200	95.4	2.72
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.672	88.8		6	10	100	99.9	2.86

第 4 表 亜硫酸液の硫化水素吸収による組成変化

実験番号	全 SO ₂ g/l (mol/l)	NH ₄ HSO ₃ g/l (mol/l)	(NH ₄) ₂ SO ₃ g/l (mol/l)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ g/l (mol/l)	(NH ₄) ₂ SO ₄ g/l (mol/l)	脱硫率 %	出口ガス 中 SO ₂ g/m ³
4-1	312.0 (4.871)	443.0 (4.472)	46.3 (0.399)	—	88.8 (0.672)	97.9	2.31
2	280.5 (4.380)	400.0 (4.035)	40.0 (0.345)	12.1 (0.082)	110.7 (0.839)	98.1	1.85
3	261.2 (4.081)	361.0 (3.642)	50.9 (0.439)	22.9 (0.155)	114.6 (0.868)	97.3	2.11
4	242.6 (3.794)	328.0 (3.308)	56.3 (0.485)	32.2 (0.217)	122.2 (0.926)	97.0	1.63
5	222.7 (3.481)	300.0 (3.030)	52.4 (0.451)	45.6 (0.308)	133.2 (1.008)	93.9	1.90
6	202.5 (3.163)	267.5 (2.699)	53.8 (0.464)	56.4 (0.380)	143.7 (1.089)	94.0	1.72
7	181.7 (2.839)	240.6 (2.431)	47.4 (0.408)	71.0 (0.479)	155.8 (1.180)	90.6	1.87
8	161.8 (2.526)	212.8 (2.149)	43.7 (0.377)	81.9 (0.552)	168.9 (1.279)	92.6	2.05
9	143.6 (2.243)	174.7 (1.765)	55.5 (0.478)	92.3 (0.622)	171.5 (1.300)	90.4	1.56
10	124.7 (1.948)	158.0 (1.597)	40.8 (0.352)	107.0 (0.722)	186.2 (1.411)	84.5	2.02

消耗し尽す頃から脱硫率は急激に低下するのを認めた。故に循環亜硫酸液中の酸性亜硫酸量をどれ位に保つかにより、脱硫率は広範囲に調節可能である。酸性亜硫酸含有量を常に 1~2mol/l に保つように液の補給および廃棄を調節するときは、別の実験例よりして接触時間 8 sec, G/L30 程度では 90~95% 以上の脱硫率を維持できる。

IV 接触酸化ガスの吸収精製実験

硫化水素 2% を含む炭酸ガスに酸素を加えて接触酸化したガスを第 1 図に示す各塔 (75φ×1,300mm) に順次通じて洗滌試験を行なった。その結果を第 5 表に示す。

この実験においてはイオウ水洗塔および硫化水素除去塔を省略し、微量のイオウおよび少量の残留硫化水素を含んだままの接触酸化ガスを直ちに亜硫酸ガス回収塔へ導入したので、第 1 回収塔には 12.35g/l, 第 2 回収塔には 2.6g/l のチオ硫酸アンモンを生成した。

第 5 表の液組成のとき、計算により求めた塔出口分圧は第 1 塔出口で SO₂ 5g/m³, NH₃ 0.45mg/m³, 第 2 塔出口で SO₂ 0.19g/m³, NH₃ 7.27mg/m³ である。また第 1, 2 塔合計 SO₂ 除去率は 99.54% という優れた結果を示した。

実験中第 2 塔へは 12% 安水を、第 1 塔へは余剰第 2 塔液を補給した。また第 1 塔からはたえず余剰液を抜き出し、かようにして両塔の pH を常に一定に保つた。

第 1 図 接触酸化ガスの吸収精製実験

1. 接触酸化ガス	8. 亜硫酸液循環槽
2. 第 1 亜硫酸ガス回収塔	9. 〃
3. 第 2 亜硫酸ガス回収塔	10. 安水槽
4. 水洗塔	11. ソーダ液槽
5. 水	a. 流量計
6. ソーダ塔	b. pH 計
7. 精製ガス	

亜硫酸ガス回収後水洗およびソーダ洗滌を行なえば出口ガス中の亜硫酸ガスは痕跡(1mg/m³ 以下)となる。

V 亜硫酸ガス回収液の硫酸添加分解実験 および考察

亜硫酸ガスを回収した亜硫酸液中にチオ硫酸および

第5表 接触酸化ガスの精製

実験番号 5	第1 亜硫酸ガス回収塔	第2 亜硫酸ガス回収塔	水洗塔	ソーダ塔
入口 SO ₂ g/m ³	54.1	9.1	0.248	0.040
出口 SO ₂ g/m ³	9.1	0.248	0.040	痕跡
SO ₂ 除去率 %	81.8	97.3	84.0	
入口 H ₂ S mg/m ³	75			
接触時間 sec	6.5	6.5	6.5	6.5
ガス液流量比 G/L	50	50	50	100
pH	4.8	6.4		3%Na ₂ CO ₃
液組成分				
比 重	1.228	1.204		
(NH ₄) ₂ SO ₃ g/l	22.43	189.1		
NH ₄ HSO ₃ g/l	380.77	217.4		
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ g/l	12.35	2.6		

第2図 亜硫酸液の硫酸添加分解実験

1. 空 気
2. 温 度 計
3. 逆流クーラー
4. 濃 硫 酸
5. 加 熱

ポリチオン酸を含むときは腐蝕性を生ずるので、亜硫酸ガス回収に先立ちイオウおよび硫化水素除去を行なつて腐蝕性をほとんど防止できることは前にのべた。しかしながらさらに完全を期するため、チオ硫酸およびポリチオン酸の分解を促進するのに適した硫酸添加分解の条件を求めてつぎの実験を行なつた。すなわち特に硫化水素を吸収せしめた亜硫酸液をつくり第2図の装置により分解時の酸度、温度、反応時間の影響をしらべた。液中の各成分の定量は面倒であるので、液試料を N/10 I₂ で沃度滴定した値を R とし、同試料を N/10 重クロム酸カリで酸化滴定した値を T とし (いずれも mol/l であらわす), $T-R=P$ とした。Ⅱにてのべた (2), (3), (8), (9), (10) の各式およびつぎの (11), (12) 式よりして R は SO₃'', HSO₃' の mol 数および S₂O₃' の mol 数の 1/2 の和を示し、

T は SO₃'', HSO₃' の mol 数, S₂O₃' の mol 数の 4 倍, S₃O₆' の mol 数の 4 倍, S₄O₆' の mol 数の 7 倍などの和を示すことがわかる。

硫化水素を吸収せしめた亜硫酸液 (T 5.5~6.8mol/l, R 1.1~3.3mol/l, P 3.1~4.5mol/l) 500cc に T の当量, 1.5 倍当量, 2 倍当量の濃硫酸を添加し, 種々の温度で分解した場合の原液組成および酸度を第6表に, R , P の減少を分解率として第3~8図に示す。

これらより濃硫酸添加量が T の 1.5 倍当量すなわち亜硫酸液に対して約 1/2 容量以上のときは酸添加後の酸度は 12N 以上となり, このとき 110°C 以上に約 2 時間保てば R , P 共 99.9% 程度分解されることを知る。 R は P に比し酸度, 温度共に影響少く, P よりも著しく速く分解をうけることより, P の中分解困難なのはポリチオン酸であることがわかる。酸度 12 N とし 110°C にて 1.5~2 時間分解した分解液は, 酸度 0.3N に希釈してステンレススチール材料 JIS に記載の腐蝕試験を行なつた結果, 普通の濃硫酸を同上酸度にて腐蝕試験した場合と同程度の腐蝕性しかもたぬことが確認された。

以上のような条件で分解すれば硫化水素を相当量吸収した亜硫酸液でもその腐蝕性を除くことができる。工業的には硫酸を酸度 12N になるよう添加し, 反応熱の放散を防いで 110°C 以上に保ち滞留槽に 1.5~2 時間滞留せしめればよい。

第6表 硫酸添加分解実験に用いた原液

実験番号	温度 ℃	原 液 mol/l			濃硫酸 添加量 cc	酸 度 N		備 考
		T	R	P		反応前	反応後	
6-1	70	6.49	0.62	5.87	179	9.54	9.37	濃硫酸添加量は T に当 量とする。
	80	5.45	1.48	3.97	148	8.42	7.02	
	90	6.43	3.22	3.21	175	9.53	7.03	
	100	5.68	1.45	4.23	154	8.68	7.21	
	110	6.70	3.02	3.68	182	9.82	7.31	
	117	6.78	2.98	3.80	184	9.92	8.70	
6-2	80	5.67	1.44	4.23	231	11.65	10.75	濃硫酸添加量は T の 1.5 倍当量とする。
	90	5.67	1.44	4.23	231	11.65	11.01	
	100	5.51	1.05	4.46	231	11.65	11.26	
	110	6.57	2.50	4.07	268	12.84	11.95	
	122	6.60	2.41	4.19	268	12.84	11.95	
6-3	90	6.72	3.11	3.61	365	15.55	14.76	濃硫酸添加量は T の 2 倍当量とする。
	100	6.69	3.09	3.60	363	15.50	14.90	
	110	6.38	3.24	3.14	354	14.95	14.17	

第3図 R の 分 解 率

第4図 P の 分 解 率

第5図 R の 分 解 率

第6図 P の 分 解 率

第7図 R の分解率

第8図 P の分解率

また別に亜硫酸液の硫酸添加時に同時にわずかの酸化剤たとえば重クロム酸カリを直接添加してもよく、製品硫酸の純度に影響せぬ程度の量で大きい効果を与えることができる。

VI 接触酸化脱硫後の炭酸ガス中の酸素除去実験

接触酸化ガス中には 0.1~0.2% の残留酸素あり、これは操作を精密に行なえばさらに低下できる。しかしながら確実にこの酸素量を低下する必要がある場合は接触酸化脱硫装置出口のイオウ分の除去工程を経たガスを酸素除去触媒に通ずることが推奨される。この際必要ならば少量の水素を補給してもよい。

市販の酸化ニッケル系の水添触媒(日揮化学製, N-111 触媒)を用い H_2 約 2.5%, O_2 約 1% の炭酸ガスを 100~250°C, SV 1,000~6,000 で触媒に通じた結果を第7表に示す。

なお触媒温度はこれ以上上げると水性ガス反応によつて CO がさらに増加し、メタンの生成も起りうるから温度は上記の範囲がよい。かように酸化ニッケル系触媒により炭酸ガス中の酸素は容易に 80~90% 除去できる。接触酸化脱硫後のガスは数 mg/m^3 の硫化水素と 50 mg/m^3 以下の硫化カルボニルを含んでいるので、小型の乾式脱硫および有機脱硫に通じてこれ

第7表 酸化ニッケル系触媒による酸素除去

実験 番号	温度 °C	SV	入口ガス%		出口ガス%		O_2 率転化 %
			O_2	H_2	CO	O_2	
7-1	250	1000	0.95	2.53	0.20	0.08	91.9
2	200	1000	0.95	2.53	0.13	0.08	91.9
3	150	1000	0.95	2.53	0	0.08	91.9
4	100	1000	0.95	2.53	0	0.08	91.9
5	200	2000	0.95	2.5	0.10	0.11	88.8
6	200	4000	0.95	2.5	0.10	0.12	87.4
7	200	6000	0.95	2.5	0.07	0.15	84.3

を何れも 1 mg/m^3 以下に精製できるが、この際有機脱硫としていわゆる Soda-Iron 法を用いるときは 150~250°C で操作するから、有機脱硫後の適温の場所に酸素除去器を設置すればよい。またさらに残留酸素を低下したいときは米国 Engelhard 社の Deoxo 触媒(パラジウム系)を用いれば過剰水素はほとんどなくても残留酸素 1~2ppm まで除去できる。

VII 総 括

炭酸ガス中の硫化水素の除去法として、酸素を用いて接触酸化を行ない亜硫酸ガスに転化し、これを吸収除去する方法を確立するため、前報に引続いて接触酸化ガスの精製および亜硫酸ガスの回収について研究を行なつた。結果を要約すれば次のとおりである。また第9図に本脱硫法の系統図を示した。

第9図 接触酸化脱硫法の系統図

1. 原料炭酸ガス	10. 精製炭酸ガス
2. 熱交換器	11. 水
3. コンバーター	12. フィルター
4. イオウ水洗塔	13. 廃棄
5. 硫化水素除去塔	14. 硫酸添加分解後硫酸工場へ
6. 第1亜硫酸ガス回収塔	15. 安水
7. 第2亜硫酸ガス回収塔	16. 水
8. 水洗塔	17. 酸素
9. ソーダ塔	

(1) 1~2% の硫化水素を含む炭酸ガスを接触酸化したガス中には、微量のイオウ、普通 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 以下の残留硫化水素、0.1~0.2% の残留酸素、30~60 g/m^3 の亜硫酸ガス、普通 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 以下の硫化カルボニルを含む。この亜硫酸ガスを亜硫酸液で洗滌回収する際は、洗滌液を硫酸添加分解した分解液の腐蝕性防止のため、ガスはまざイオウつぎに硫化水素を除去精製しておく必要がある。

(2) ガス中の微量イオウは水洗除去し、洗滌水は戸過後循環する。

(3) 残留硫化水素は循環亜硫酸液で洗滌除去し、液は酸性亜硫酸量を一定（たとえば $1\sim 2\text{mol}/\text{l}$ ）に保つよう常に少量を廃棄し、同量の第 1 亜硫酸ガス回収塔液を補給する。ここで残留硫化水素の 90~95% 以上を除去できる。

(4)(2) および (3) を経たガスは亜硫酸液で 2 段に亜硫酸ガスの回収を行なう。第 2 塔には安水を補給し余剰の第 2 塔液は第 1 塔へ補給し、第 1 塔よりは常に一部を抜出し、濃硫酸添加分解を行ない、亜硫酸ガスを回収の上分解液は硫酸製造に用いる。

(5) (4) の分解液は (2)、(3) によりあらかじめイオウ、硫化水素を除いてあるので液中にチオ硫酸、ポリチオン酸をほとんど含まない。

(6) もし (4) の分解液にチオ硫酸、ポリチオン酸を若干含むときでも、硫酸添加分解の際 12N 以上、 110°C 以上で 1.5~2 時間滞留させれば、これらはほとんど全部分解され液は腐蝕性を失なう。

(7) 亜硫酸液による 亜硫酸ガス回収率は 99.5%

以上である。つぎに水洗、ソーダ液洗滌を行なえば亜硫酸ガスは痕跡 ($1\text{mg}/\text{m}^3$ 以下) まで除去できる。

(8) 接触酸化ガス中の 0.1~0.2% の残留酸素は脱硫装置後においてガスを酸化ニッケルまたはパラジウム系触媒に $80\sim 250^\circ\text{C}$ にて通じて水素と燃焼せしめ、0.1%~2ppm まで減少できる。

以上のとおり接触酸化脱硫法によつて炭酸ガス中の硫化水素は完全に脱硫回収することができ、また吸収に用いた亜硫酸液は硫酸分解後直ちに硫酸原料として利用することができることとなった。

最後に本研究の発表を許可された別府化学工業株式会社社長正井省三氏、本研究を鞭撻された常務取締役上野久氏、取締役技術部長松本文忠氏並びに本研究に協力された製造部長小島克孝、研究課副長伊藤輝彦、同課員前田晴一郎の諸氏に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) E. P. Fleming, T. C. Fitt, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2253 (1950).
- 2) 三菱金属鉱業, 特許第 74695 号, 80789 号, 87280 号。
- 3) 中尾, 川道, 住友化学, 特許第 117,038 号 (昭 11).
- 4) 住友化学, 化学工業, 582 (昭 28).
- 5) 藤村, 川角, 特許公告, 昭 23~1081.
- 6) 藤村, 川角, 工化誌, **52**, 5 (昭 23).
- 7) H. F. Johnstone, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 587 (1935).
- 8) H. F. Johnstone, D. B. Keyes, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 659 (1935).

Purification of Carbon Dioxide through Desulfurization by Catalytic Oxidation (II)

by Kazuo Murayama
(Befu Chemical Co. Ltd.)

SYNOPSIS:— For the desulfurization of carbon dioxide, catalytic oxidation process is useful, especially for the carbon dioxide obtained when crude oil of high sulfur content is used as charge stock for oil gasification under pressure, and generated gas goes into CO conversion without desulfurization, and then carbon dioxide is absorbed and regenerated. The merits of this process and the catalysts were studied as shown in previous report.

This report reveals the study results on below mentioned processes after catalytic oxidation. First, a small amount of sulfur and residual H_2S are removed from oxidized gas, and then SO_2 in the gas is absorbed by sulfite-bisulfite solution. Conc. H_2SO_4 is added to decompose this solution and the generated SO_2 is recovered. The yield of SO_2 greater than 99.5% is easily obtained. The decomposition condition must be controlled to utilize the decomposed solution to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ manufacture. The exit gas from the desulfurization unit contains a small amount of residual oxygen, which can be removed by catalytic combustion of hydrogen if necessary.