接触酸化脱硫法による炭酸ガス精製法(Ⅲ)

——実装置の建設および操業成績——

——昭和36年2月3日——

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，脱硫することなく，一酸化炭素変成後回収した炭酸ガスの脱硫に用いる目的で，接触酸化脱硫法を研究し，第1報には触媒について，第2報には酸化後のガスの精製および亜硫酸ガスの回収についてのべた。本報においては装置用材料の腐蝕試験，実装置の建設および操業実績について簡単にのべる。実装置にて得られた成績は基だ優秀で，硫化水素 $18\text{g}/\text{m}^3$ を含む炭酸ガスは99.8%の硫化水素転化率，99.5%の亜硫酸ガス回収率を示し，装置出口ガス中の硫化水素 $2\sim 3\text{mg}/\text{m}^3$ 硫化カルボニル $7\sim 15\text{mg}/\text{m}^3$ ，亜硫酸ガス $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であつた。

I 脱硫装置用材料

原料ガスおよび酸化ガスは共に酸性で水分を含むから腐蝕性が大きいものと想像されたが，第1報の触媒活性長期試験の際同時にテストピースを挿入して行なつた腐蝕試験の結果は予想に反して腐蝕は少く，酸化器，水洗塔，ソーダ塔は普通鋼で十分であり，亜硫酸液に接する塔，配管類およびイオウ水洗塔はステンレススチール，鉛，アルミニウムまたは塩化ビニールを用いればよいことがわかつた。

ステンレススチール材料の JIS に記載の腐蝕試験法による結果は，酸化器関係では普通鋼の腐蝕減量は， $-0.5\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ （この場合は増量となる）以下であり，亜硫酸液関係では SUS 32, 33, 27, 29 は $0.004\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 以下，鉛は $0.02\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 以下，アルミニウムは $0.04\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 以下であり，最も腐蝕の多かつたのは酸化器後にテスト用に設けた凝縮器で，SUS 32, 33, 27, 29 は $0.03\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 以下，鉛は $1\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 以下，アルミニウムは $0.2\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 以下であつた。実装置の酸化器後のイオウ水洗塔は温度が低いからこれより若干腐蝕性は少いと思われる。酸化器に SUS 23 (13クロム鋼)を用いた結果は $0.007\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{hr}$ 以下であつた。

II 実装置の建設および操業成績

第1報および第2報にのべた研究結果およびIの材

料試験結果に基づいて硫化水素 $1\sim 2\%$ ($15\sim 30\text{g}/\text{m}^3$) を含む炭酸ガス $5,000\text{m}^3/\text{hr}$ を処理する接触酸化脱硫装置を設計建設した。

原料ガスは別府化学のテキサコ式加圧油ガス化炉を用いた $100\text{t}/\text{日}$ 能力を有するアンモニア合成工場より発生する炭酸ガスである。すなわちイオウ分 $2.4\sim 2.6\%$ のクエート原油をテキサコ炉の原料油とし，脱硫することなく一酸化炭素変成を行ない，熱炭酸カリおよびモノエタノールアミン吸収塔にて脱炭酸後再生した炭酸ガスは， $1.1\sim 1.2\%$ の硫化水素を含み，ガス組成の一例は CO_2 97.7%， H_2S 1.2% ($18.2\text{g}/\text{m}^3$)， O_2 0.1%， CO 0.1%， H_2 0.9%， COS $2\sim 2.5\text{Smg}/\text{m}^3$ であつた。この粗炭酸ガス $4,000\text{m}^3/\text{hr}$ に約 $100\text{m}^3/\text{hr}$ の酸素を添加し $410\sim 450^\circ\text{C}$ で酸化触媒に通じたところ，酸化器出口ガス中の H_2S $20\sim 40\text{mg}/\text{m}^3$ ， SO_2 $34\text{g}/\text{m}^3$ であつた。第1亜硫酸ガス回収塔後では SO_2 $4.3\text{g}/\text{m}^3$ で SO_2 除去率 87.6%，第2亜硫酸ガス回収塔後では SO_2 $190\text{mg}/\text{m}^3$ で SO_2 除去率は合せて 99.5%，水洗塔後では SO_2 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ で SO_2 除去率は99.9985%，ソーダ塔後ではガス組成は CO_2 99.2%， O_2 0.1~0.2%， CO 0.1%， H_2 0.5%， H_2S $2\sim 3\text{mg}/\text{m}^3$ ， COS $7\sim 15\text{Smg}/\text{m}^3$ ， SO_2 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であつた。第1亜硫酸ガス回収塔の循環液は比重 1.15，pH 4.9，第2亜硫酸ガス回収塔の循環液は比重 1.15，

接触酸化脱硫装置系統図

pH6であつた。なお水洗塔は海水を、ソーダ塔は3%炭酸ソーダ水溶液を用いた。

脱硫後のガスは小型の乾式脱硫および有機脱硫に通じて容易に全イオウ1mg/m³以下とすることができた。

つぎに本法による接触酸化脱硫装置の系統図をかかせる。この系統図はイオウ水洗塔、硫化水素除去塔をも有するもので、亜硫酸ガス回収液の腐蝕性防止に特に留意したものである。また装置出口ガス中の0.1~0.2%の酸素をさらに低下したいときは上記有機脱硫後に水素燃焼用の酸化器をおけばよい。

Ⅲ 結 語

テキサコ法のような加圧油ガス化法は今後ますます

盛に採用されるものと思われるが、イオウ分の多い中東原油を原料油とし、脱硫することなく一酸化炭素変成を行なうときは、原料油中のイオウ分はほとんどすべて回収炭酸ガス中に入り、この炭酸ガスの脱硫、イオウ分回収の問題は重要となつてくる。

ここに報告した接触酸化脱硫法は硫安工場が併置されている限り実施容易で、硫化水素の酸化率99.8~99.9%、イオウ分の亜硫酸ガスとしての回収率99.5%以上で、精製ガスは純度高く、脱硫操業費は低廉であり、実装置の操業実績にみるとおり優れた性能を示している。

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

by Kazuo Murayama

(Befu Chemical Co. Ltd.)

SYNOPSIS:— For the desulfurization of carbon dioxide, catalytic oxidation process was found very useful. In the 1st report catalysts and oxidation conditions were presented, and in the 2nd report purification of oxidized gas and recovery of SO₂ were described.

In this report corrosion data on fabricating material and operation data of actual unit are reported.

Author designed and constructed a plant having the capacity of 5,000Nm³/hr, and has put it into successful operation. For example, 4,000Nm³/hr raw CO₂ from hot carbonate and MEA unit having the following composition, CO₂ 97.7%, H₂S 1.2%, O₂ 0.1%, CO 0.1%, H₂ 0.9% and Org.S 2~2.5Smg/m³, was desulfurized by this process, and the composition of the desulfurized CO₂ was as follows, CO₂ 99.2%, O₂ 0.1~0.2%, CO 0.1%, H₂ 0.5%, H₂S 2~3mg/m³, Org. S 7~15Smg/m³ and SO₂ 0.1mg/m³.