コークス炉ガス中の二硫化炭素の低温吸着剤の開発[†]

吉川文明*・中島 晋*

川崎製鉄(株) 化学事業部^{††}

白石典久

川崎製鉄(株) 水島製鉄所^{†††}

コークス炉ガスを化学原料や都市ガス原料として利用するためには硫黄化合物等の不純物を除去する必要がある。硫黄化合物のひとつ、二硫化炭素(CS₂)を低温で除去可能な新しい吸着剤を提案した。けい酸カルシウムにジエタノールアミンを含浸した吸着剤で40~50°Cの低温において高いCS₂除去性能を示した。多量の炭化水素やCO₂が含まれるコークス炉ガス中においても、45°C、空間速度99 h⁻¹で280日間CS₂を100%吸着除去した。本吸着剤と既報のK₂CO₃含浸アルミナ触媒を用いて、45°C、常圧でコークス炉ガス中の有機硫黄化合物のほとんどを占めるCS₂と硫化カルボニルを300日間に渡ってそれぞれ96%、76%以上除去できた。

結 言

コークスを製造する際に石炭の乾留過程で発生するコークス炉ガス(COG)の主成分は水素とメタンである。現在、COGの大部分を製鉄所の主要なエネルギー源として利用しているが、これを化学原料や都市ガス原料として利用するためには、それに含まれる不純物を除去する必要がある。不純物のうち、特に、硫黄化合物は環境汚染や各種機器、配管の腐食の原因になるためその大部分を除去しなければならない。COGを都市ガスに用いる場合には全硫黄分圧を1 Pa程度以下にする必要がある。硫黄化合物の中で、硫化水素(H₂S)は種々の方法によって比較的簡単に除去できるが、二硫化炭素(CS₂)や硫化カルボニル(COS)等の有機硫黄化合物の除去は困難である。

今までに、CS₂を除去するために、湿式吸収(Technical Review, 1987 a, b)、高温水素添加(Kuroda, 1984)、高温加水分解(Akimoto and Dalla Lana, 1979 a, b; Pearson, 1981; Baglio *et al.*, 1982; Dupin and Voirin, 1982; Coward and Skaret, 1985; Ray *et al.*, 1986; Elliott, 1990)等の各種の方法が提案されている。

湿式吸収法では、吸収剤として一般に硫黄化合物との反応性が高い各種のアミン水溶液が用いられているが、微量の有機硫黄との接触効率が低く大規模な吸収設備が必要である。高温水素添加法や高温加水分解法などの高温乾式法では、230°C以上の高温あるいは230°C、200~1,000 kPa以上の高温高压下で反応が行われている。これらの反応温度域では、COG中に共存するブタジエン等が分解してコーキングを起こしたり、COG中に微量に存在するNOが酸素、さらにはジエン類と反応してNOガムを発生する。これらが原因となって急激な触媒の劣化、触媒層や弁等の閉塞が生じるので、高温乾式法を適用するにはあらかじめ不飽和炭化水素等の微量の不純物を除去しておく必要がある(Kuroda, 1984)。さらに、都市ガスが常温で供給され、供給量が標準状態で数万m³/hにも達することを考えると、そのような大量のガスを加熱することは経済的な方法とはいえない。これらのことから常温、乾式の脱硫方法が最も有利であるが、筆者らの知る限り常温かつ乾式でCS₂を0.1~1 Paまで低減できる脱硫法は皆無である。

筆者らは、最近K₂CO₃を含浸したアルミナが常温付近でかつ多量の炭化水素やCO₂が含まれている条件下で長期間に渡って高いCOS加水分解性能を有することを報告した(Yoshikawa *et al.*, 1997)。そこで筆者らが開発した触媒がCS₂の加水分解反応(Eq.(1))に対しても触媒活性を有するかを検討した。

[†] 1997年1月16日受理

^{††} 〒712 倉敷市水島川崎通1丁目

^{†††} 〒712 倉敷市水島川崎通1丁目

* 川鉄フェライト(株)

Table 1 Properties of carriers for CS₂ adsorbents

Carriers	Packing density [10 ³ kg/m ³]	Pore surface area* [10 ³ m ² /kg]
Calcium silicate	0.19	100
Silica	0.44	120
Silica alumina [25 wt % alumina]	0.47	420
Coke	0.85	10

Size : 28~42 mesh (0.35~0.59 mm) Shape : crushed

* measured with the one-point method of B.E.T.

その結果、従来の高温加水分解の研究で指摘されているように CS₂ の加水分解反応は COS に比較して非常に遅く (Pearson, 1981 ; Dupin and Voirin, 1982 ; Coward and Skaret, 1985), 開発した触媒は 40~100°C の比較的低温では十分な活性を示さなかった。

以上の検討を踏まえて、本報では、CS₂ を加水分解反応ではなく吸着によって除去する方法に注目し、常温付近でかつ多量の炭化水素や CO₂ が含まれている条件下で高活性な吸着剤としてアミンを多孔性物質に含浸した吸着剤の開発を試みた。さらに、開発した吸着剤と先に開発した COS 加水分解触媒による CS₂ と COS の同時除去の可能性を検討した。

1. 実 験

1.1 吸 着 剤

CS₂ 除去用の吸着剤として湿式吸収法で広く用いられているアミンを多孔性物質に含浸させたものを検討した。アミンを多孔質の担体中含浸することにより、① アミンとガスとの接触面積が増加するとともに、② 高濃度のアミンを用いることが可能となり、脱硫効率の向上が期待できる。

担体の選択に当っては、① 細孔表面積と細孔容積が大きいこと、② 細孔径がアミンの拡散を抑制しない程度に大きいこと、③ 酸性度が小さくアミンと反応しにくいことを基準とした。入手のしやすさや価格も考慮し、上述の条件を満足する担体としてけい酸カルシウム、シリカ、シリカ・アルミナ、コークスの4種類を選択した。検討に用いた担体の物性を Table 1 に示す。ここで細孔表面積は B. E. T. の1点法により求めた。

アミンの選択に当っては、① CS₂ との反応性が高いこと、② 水分と CO₂ の存在による劣化が少ないこと、③ 蒸気圧が低く処理ガス中への揮散量が少ないことを基準とした。②と③の条件から、モノエタノールアミン等の第1級アミンを除外し (Bucklin, 1982), 第2級アミンのジオレイルアミン (DOA) とジエタノールアミン (DEA)

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

を主に検討した。

アミンの粘度を低下させ含浸速度を向上させるため、アミンと水を9:1の質量比で混合したものを攪拌しながら加熱し70~80°Cとした。このアミン水溶液に担体を1~10 min 浸漬し、所定量のアミンを担体に含浸させた後、110°Cで2 h 乾燥して吸着剤を調製した。浸漬時間によりアミンの含浸量を吸着剤基準で10~60 wt%の範囲で変化させた。担体の比較試験をするときは28~42 mesh (0.35~0.59 mm) の破碎粒子を、活性の経時変化を検討するときは直径6±2 mmの球形粒子を用い、上述の方法でアミンを含浸した。アミンは工業用(純度99%以上)を、水はイオン交換水を用いた。

1.2 実験装置および方法

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。恒温水槽により吸着塔と試料ガスの温度を一定に保持し反応を行った。

CS₂ 吸着剤の粒径が28~42 mesh の場合は内径10 mmのガラス管(反応管1)に2 cm³、粒径が6±2 mmの場合は内径80 mmのガラス管(反応管2)に800 cm³の吸着剤を充填した。CS₂ と COS の同時除去を検討するときは、吸着塔の後に160 cm³の加水分解触媒を充填した内径50 mmのガラス管(反応管3)を接続した。

試料ガスとして鉄系の脱硫剤を用いて H₂S 分圧を0.1 Pa 未満に低減した COG を吸着塔に供給した。COG 中の水蒸気分圧を調整するときは、恒温水槽を用いて COG を5~10°C に冷却した。

ガス分析には島津製作所製ガスクロマトグラフィー GC-8 C (FPD 付き) を用い、各反応管の入口、出口の CS₂ と COS の濃度を測定し、CS₂ の吸着率および COS の転化率を求めた。

1.3 反応ガス条件

試料ガスには実際の COG を用いた。COG 中の主成分および微量成分の代表例を Table 2 に示す。

CS₂ の吸着は、CS₂ 分圧1~4 Pa、温度25~50°C、水分

Table 2 Main and trace components in coke oven gas

Main components	Content [vol %]	Trace components	Content [ppm]
H ₂	54~57	H ₂ S	140~350
O ₂	0.1~0.3	CS ₂	10~40
N ₂	3~4	COS	10~40
CH ₄	24~27	BTX*	700~2000
CO	6~9	NH ₃	60~500
CO ₂	2~4	Naphthalene	5~40
Olefin	2~4		
hydrocarbon			
Moisture	1.2~4.2		
(Dew point)	(10~30°C)		

* Mixture of benzene, toluene and xylene

Table 3 Properties of CS₂ adsorbents

Carriers	CS ₂ adsorbents	
	Packing density [10 ³ kg/m ³]	DOA content [wt %]
Calcium silicate	0.34	43.7
Silica	0.62	22.2
Silica alumina [25 wt % alumina]	0.65	22.1
Coke	0.89	9.75

分圧 0.87~1.2 kPa (ガス露点 5~10°C) あるいは 2.3~4.2 kPa (ガス露点 20~30°C), ガス圧力 (ゲージ圧) 2~3 kPa で行った。

標準状態でのガス流量は、反応管 1 に対して 0.0055~0.016 m³/h, 反応管 2 と 3 に対して 0.068 m³/h とした。空間速度 SV で表現すると、反応管 1 で 3000~9800 h⁻¹, 反応管 2 と 3 はそれぞれ 99 h⁻¹, 500 h⁻¹ である。吸着剤充填量 W と CS₂ のモル質量流量 F_{B0} との比 W/F_{B0} および COS のモル質量流量 F_{A0} との比 W/F_{A0} は、それぞれ $W/F_{B0}=0.20 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^6$ kg·s/mol (反応管 1), $W/F_{B0}=12 \times 10^6 \sim 27 \times 10^6$ kg·s/mol (反応管 2), $W/F_{A0}=2.1 \times 10^6 \sim 4.0 \times 10^6$ kg·s/mol (反応管 3) である。

2. 実験結果と考察

2.1 CS₂ 吸着剤

2.1.1 吸着剤の担体の選定 担体を選定するため、Table 1 に示す各担体を 70~80°C の DOA の 90 wt% 水溶液に約 5 min 浸漬した後、110°C で 2 h 乾燥して吸着剤を調製した。各吸着剤の全質量基準の DOA 含浸量および充填密度を Table 3 に示す。DOA 含浸量は担体によって大きく異なり、けい酸カルシウムでは約 40 wt% も含浸されたが、コークスでは 10 wt% 程度しか含浸されなかった。25°C, 常圧において CS₂ を平均濃度 $C_{B0}=5.3 \times$

Fig. 2 Changes in the fraction of CS₂ adsorbed with the elapse of time over various adsorbents impregnated with dioleylamine (DOA)

10^{-4} mol/m³ で含む COG を処理したときの各吸着剤の CS₂ の除去率の経時変化を Fig. 2 に示す。装置容積を同一として比較する方が実際的であるので各吸着剤に対する SV を一定 (=3,000 h⁻¹) に保持した。けい酸カルシウム、シリカ、コークスを担体とした吸着剤は 1.5~3 h に渡りほぼ一定の除去率を示し、その中でけい酸カルシウムを担体とした吸着剤は 0.9 以上の高い除去率を示した。一方、シリカ・アルミナを担体とした吸着剤の CS₂ 除去率は時間とともに急激に低下した。この結果からけい酸カルシウムを担体とした吸着剤が吸着剤単位体積当たり最も高い性能を示すことがわかった。各吸着剤の W/F_{B0} に注目すると、けい酸カルシウムを担体とした吸着剤の W/F_{B0} が最も小さいので吸着剤単位質量当たりでも最も優れていることがわかった。

2.1.2 吸着剤のアミンの選定 CS₂ の吸着に適したアミンを選定するために、第 2 級アミンとして DOA, DEA, N-(2-アミノエチル) エタノールアミン、第 3 級アミンとして N,N-ジメチルエタノールアミンと N,N-ジエチルエタノールアミンを検討した。選択した N-(2-アミノエチル) エタノールアミンと第 3 級アミンは予備実験でいずれも 20~30°C ではほとんど CS₂ の吸着性能を示さなかったため、以下では第 2 級アミンの DOA と DEA についての結果のみを示す。

前節で CS₂ の吸着に最も適した担体と判定されたけい酸カルシウムを 28~42 mesh に破碎し、上述の方法で吸着剤を調製した。吸着剤基準の含浸量と充填密度はそれぞれ DOA で 39.4 wt%, 0.31 g/cm³, DEA で 31.5 wt%, 0.28 g/cm³ であった。25°C (SV=9,000 h⁻¹), 40°C (SV=9,500 h⁻¹), 50°C (SV=9,800 h⁻¹), 常圧, CS₂ 濃度 $C_{B0}=4.9 \times 10^{-4} \sim 5.3 \times 10^{-4}$ mol/m³, $W/F_{B0}=2.0 \times 10^6$ (DEA), 2.3×10^6 (DOA) kg·s/mol における CS₂ 除去率の経時変化を Fig. 3 に示す。20°C では DOA 含浸吸着剤の方が高い除去率を示した。しかし、DEA 含浸吸着

Fig. 3 Changes in the fraction of CS₂ adsorbed with the elapse of time over the adsorbents impregnated with DOA and diethanolamine (DEA)

Fig. 4 Effect of amount of DEA impregnated on the efficiency of CS₂ adsorption

剤のCS₂除去率は温度の上昇に伴って向上し、40℃でDOA含浸吸着剤のそれとほぼ同等となり、50℃では5時間以上に渡ってCS₂を100%吸着した。

第2級アミンはEq.(2)に示されるようにCS₂と反応してチオカーバメートを生ずる(Sekiyu Gakkai, 1986)。

ここでRは炭化水素基を表し、DOAではR=C₁₇H₃₃CH₂、DEAではR=C₂H₄OHである。同一の含浸量ではDEAを含浸する方が約4.9倍のモル数のアミンを含浸できることになるので、DEAはDOAよりも多くのCS₂と反応できる。Fig.3で40℃のときEq.(2)に従って反応が量論的に進み担持されたアミンの全量が反応するとすれば、DEA含浸吸着剤の単位質量当りのCS₂吸着量はDOA含浸吸着剤の約3.9倍になると予測される。以上示したように、40~50℃における除去率と反応式から推定される量論的な吸着量からCS₂吸着用のアミンとして同一の含浸質量ではDEAの方が優れていると判断された。

2.1.3 DEAの含浸量 DEAの含浸量は吸着活性の長期的な維持の観点から多い方が望ましいが、過度の含浸は細孔の閉塞により細孔表面積を減少させCS₂除

Table 4 Changes in pore volume and pore surface area of CS₂ adsorbents with amount of DEA impregnated

DEA content [wt %]	Pore volume* [10 ⁻³ m ³ /kg]	Pore surface area* [10 ³ m ² /kg]
0.0	2.37 (1)	128 (1)
38.1	2.15 (0.91)	100 (0.78)
50.7	1.79 (0.75)	105 (0.82)
62.9	1.05 (0.44)	54 (0.42)
48.1**	1.33 (0.56)	71 (0.55)

* measured with a mercury porosimeter and expressed per unit mass of the carrier

** not thermally treated

() ratio to the property of the carrier

Fig. 5 Effect of impregnating DEA on pore volume distribution of calcium silicate

去性能を低下させる恐れがある。実機の操作条件に近い40℃、常圧、SV=540h⁻¹でDEA含浸量のCS₂除去率に及ぼす影響を検討した結果をFig.4に示す。平均粒径6mmのけい酸カルシウムのDEA水溶液への浸漬時間を変化させることにより含浸量43.6~61.2wt%の吸着剤を調製した。DEA含浸量が40~50wt%の範囲では、CS₂除去率は初期わずかに低下するものの10h後約92%ではほぼ一定となった。含浸量が58wt%以上では、除去率は時間経過とともにほぼ直線的に低下し、含浸量が多いほど大きく低下した。

吸着剤のDEA含浸量による細孔容積とその分布および細孔表面積の変化からこの原因を検討した。水銀ポロシメータにより測定したけい酸カルシウムとそれにDEAを吸着剤基準で38~62.9wt%含浸させたCS₂吸着剤の担体単位質量当りの細孔の容積と比表面積の値、およびそれぞれの担体基準の比率をTable4に示す。また、それぞれの細孔容積分布をFig.5に示す。含浸量48.1wt%のものは乾燥操作を省略した。DEAの含浸量が増加するにつれて容積と比表面積とも大幅に減少した。特に、含浸量が60%以上では、両者とも担体に比較し50%以下に減少した。けい酸カルシウムの平均細孔径は70~80nmで大部分の細孔は直径30~200nmの範囲にあり、DEAの含浸によって特に直径30~100nmの細孔

Fig. 6 Variations of CS₂ adsorption and COS conversion over a long term

容積が減少した。吸着剤の調製において乾燥操作を省略した場合、含浸量が48.1 wt% で含浸量50.7 wt% の乾燥処理品に比較して少ないにもかかわらず、細孔直径30~150 nm の範囲全体で細孔容積が減少し、60% 程度含浸したものと同程度となった。DEA の含浸量が増加した場合、細孔表面上の DEA の層厚が厚くなり、細孔の閉塞率が大きくなると考えられる。乾燥操作を省略した場合、含浸量が少なくても細孔入口部が閉塞されるクロズドポアが多数存在すると推定される。

以上のことから、過度に DEA を含浸したものでは、吸着初期から CS₂ の細孔内の気相拡散抵抗の増大および細孔表面上の DEA の層厚増加による DEA と CS₂ との反応界面積の減少と界面の更新速度の低下の影響が現れ、CS₂ 除去率が徐々に低下して行くものと推定される。

2.1.4 吸着剤の使用温度 DEA を用いた吸着剤は上述のように温度の上昇に伴い CS₂ の除去率が向上する。しかし、温度上昇に伴い蒸気圧が上昇し (Nihon Shokubai Kagaku Kogyo, 1984), DEA の揮散に起因する吸着剤の性能低下や下流側での DEA の凝縮による配管や触媒層等の閉塞が問題になる。DEA がその蒸気圧に応じて処理ガス中へ揮散すると仮定し、実装置で用いられる条件 $SV=100 \text{ h}^{-1}$ における揮散量を推定する。DEA を 50 wt% 含浸したけい酸カルシウム吸着剤の充填密度は約 0.5 g/cm^3 になる。50°C と 60°C の DEA の蒸気圧はそれぞれ 0.019 mmHg, 0.042 mmHg であるので揮散量は 1 日当り吸着剤中の DEA のそれぞれ約 0.095 wt%, 約 0.20 wt% となって、長期間の使用では多量の DEA が揮散すると予測される。

以上の結果から、CS₂ 吸着剤は DEA の含浸量を吸着剤基準で約 50 wt% とし、CS₂ 吸着性能の向上と DEA の揮散抑制の観点から 40~50°C で使用することが望ましいと判断された。

2.2 CS₂ と COS の同時除去

DEA 含浸けい酸カルシウム吸着剤と既報の K₂CO₃ 含浸アルミナ触媒 (Yoshikawa *et al.*, 1997) を用いて、

CS₂ と COS の長期間に渡る同時除去の可能性を検討した結果を Fig. 6 に示す。吸着剤は平均粒径 6 mm のけい酸カルシウムに DEA を 53.6 wt% 含浸したもので、403 g (800 cm³) を反応管 2 に充填した。COS 加水分解触媒は平均直径 2.8 mm, 平均長さ 5.1 mm のアルミナの押し出し成形品にカリウムを 5.5 wt% (アルミナ基準) 含浸したもので、98.7 g (160 cm³) を反応管 3 に充填した。反応条件を常圧, 318 K (45°C), ガス中の水蒸気分圧を 1.0 kPa (ガス露点 7°C), $SV=99 \text{ h}^{-1}$ (反応管 2), $SV=500 \text{ h}^{-1}$ (反応管 3) とした。CS₂ 除去率は 280 日間にも渡って 100% に維持され、CS₂ がほぼ完全に除去された。302 日目で除去率の低下が認められたが、なお 96% を示した。一方、COS 転化率は反応開始後 100 日頃から徐々に低下し始め、302 日目で 76% まで低下した。

用いた吸着剤の CS₂ の理論吸着量は、Eq. (2) より CS₂ 1 mol と DEA 2 mol が反応するので $0.194 \text{ kg-CS}_2/\text{kg-吸着剤}$ と推定される。302 日後の CS₂ 吸着量はこの理論値の約 67% であったので、除去率は徐々に低下して行くもののまだかなりの期間吸着性能を示すと予測される。

以上の結果から、本報で開発した DEA 含浸けい酸カルシウム吸着剤と既報の COS 加水分解触媒を用いて、前者では SV を 99 h^{-1} からわずかに下げ、後者では反応温度の上昇により活性が向上することから 60°C まで徐々に昇温することにより (Yoshikawa *et al.*, 1997), 常温に近い低温で COG 中の有機硫黄分のほぼ全量を占める CS₂ と COS を長期間に渡って高い除去率で除去できることが明らかになった。

結 言

コークス炉ガス (COG) 中の CS₂ を除去するため、不飽和炭化水素等の反応による活性低下が発生しにくい常温付近で、かつ多量の炭化水素や CO₂ が含まれている条件下で、長期間高活性な吸着剤の開発を試み、次の結果を得た。

- (1) CS₂ の吸着剤として、けい酸カルシウムに第 2 級アミンのジエタノールアミン (DEA) を約 50 wt% 含浸させたものが 40~50°C において高活性であった。
- (2) 開発した DEA 含浸けい酸カルシウム吸着剤は、多量の炭化水素や CO₂ が含まれる COG 中においても 318 K (45°C), 常圧, $W/F_{B0}=12 \times 10^6 \sim 27 \times 10^6 \text{ kg} \cdot \text{s/mol}$ ($SV=99 \text{ h}^{-1}$) で 280 日間 CS₂ を 100% 吸着除去した。
- (3) 既報の K₂CO₃ 含浸アルミナ触媒との併用によって、45°C, 常圧でコークス炉ガス中の有機硫黄化合物のほとんどを占める CS₂ と COS を 300 日間に

渡ってそれぞれ 96%, 76% 以上除去できた。

[謝 辞] 本研究において貴重な助言をいただいた京都大学大学院工学研究科化学工学専攻の橋本健治教授、三浦孝一教授、ならびに前広助教授に感謝の意を表します。

Nomenclature

C_{A0}	=inlet concentration of COS	[mol/m ³]
C_{B0}	=inlet concentration of CS ₂	[mol/m ³]
F_{A0}	=inlet flow rate of COS	[mol/s]
F_{B0}	=inlet flow rate of CS ₂	[mol/s]
SV	=space velocity	[h ⁻¹]
T	=temperature	[K]
W	=catalyst or adsorbent mass	[kg]

Literature cited

- Akimoto, M. and I. G. Dalla Lana ; "Niryuka-tanso no Kiso Kasuibunkai Hanno niokeru Arumina Shokubai jono Santen to Kangenten no Kanyo," *Nihon Kagaku Kaishi*, 579-584 (1979 a)
- Akimoto, M. and I. G. Dalla Lana ; "Arumina Shokubai jono Kiso Kasuibunkai Hanno niokeru Ryuka-karuboniru to Niryuka-tanso no Hannosei," *Nihon Kagaku Kaishi*, 1662-1666 (1979 b)
- Baglio, J. A., T. J. Susa, D. W. Wortham, E. A. Trickett and T. J. Lewis ; "Lanthanum Oxide-Based Catalysts for the Claus Process," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 408 (1982)
- Bucklin, R. W. ; "DGA-a Workhorse for Gas Sweetening," *Oil & Gas J.*, Nov. 8, 204-210 (1982)
- Coward, R. S. and W. M. Skaret ; "Sulfur Recovery Hiked in Claus/Sulfreen Units at Ram River," *Oil & Gas J.*, Apr. 8, 86-94 (1985)
- Dupin, T. and R. Voirin ; "Catalyst Enhances Claus Operations," *Hydrocarbon Processing*, Nov., 189-191 (1982)
- Elliott, S. ; "Effect of Hydrogen Peroxide on the Alkaline Hydrolysis of Carbon Disulfide," *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 264-267 (1990)
- Kuroda, T. ; "Sekitan-gasu karano Daitai Tennen-gasu Seizo," *Nenryo Kyokaishi*, **63**, 790-798 (1984)
- Nihon Shokubai Kagaku Kogyo ; Ethanolamine, p. 3, Osaka, Japan (1984)
- Pearson, M. J. ; "Special Catalyst Improves C-S Compounds Conversion," *Hydrocarbon Processing*, Apr., 131-134 (1981)
- Sekiyu Gakkai ed. ; Purosesu Handobukku, **Vol. 3**, ADIP Process, Tokyo, Japan (1986)
- Ray, J. A., P. Jerus and M. A. Schneider ; "New Catalyst Permits Cut in COS Tail-gas Emissions," *Oil and Gas J.*, July 14, 54-57 (1986)
- Technical Review ; "Sweetening Natural Gas: I," *Sulphur*, **192**, 30-40 (1987 a)
- Technical Review ; "Sweetening Natural Gas: II," *Sulphur*, **193**, 26-31 (1987 b)
- Yoshikawa, F., N. Shiraishi and K. Hashimoto ; "Development of a Catalyst for Low Temperature Hydrolysis of Carbonyl Sulfide in Coke Oven Gas," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **23**, 371-377 (1997)

Adsorbent for Removing Carbon Disulfide from Coke Oven Gas at Low Temperatures

Fumiaki Yoshikawa* and Susumu Nakashima*

Chemical Division, Kawasaki Steel Corporation, Kurashiki, 712

Norihisa Shiraishi

Mizushima Works, Kawasaki Steel Corporation, Kurashiki, 712

Key Words: Carbon Disulfide, Coke Oven Gas, Calcium Silicate with Diethanolamine, Adsorbent

In order to use coke oven gas (COG) as a chemical feedstock and/or city gas, it is necessary to reduce or eliminate various impurities, especially sulfur compounds. An adsorbent to remove a sulfur compound, carbon disulfide (CS_2), at around room temperature is investigated. Calcium silicate impregnated with diethanolamine is found to show high adsorption activity in the low temperature range of 40–50°C. In COG containing large amounts of hydrocarbons and carbon dioxide, the adsorbent removes 100% of CS_2 for 280 days at 45°C and a space velocity of 99 h^{-1} . By using this adsorbent and the previously reported K_2CO_3 impregnated alumina catalyst, more than 96% of CS_2 and 76% of carbonyl sulfide, which account for most organic sulfur compounds in COG, are removed for 300 days at 45°C under atmospheric pressure.

* Kawatetsu Ferrite Corp.