低熱量ガス化ガスに含まれる H_2S と Fe_2O_3 との反応

架 谷 昌 信・湯 沢 恩
杉 山 幸 男*・C. Y. Wen**

名古屋大学工学部 化学工学科†

低熱量ガス化ガス中の H_2S の高温直接除去剤として、 Fe_2O_3 を取り上げ、熱天秤を用いて反応温度 600~900°C にて、 Fe_2O_3 と H_2S を含む低熱量ガス化ガスとの反応実験を行った結果、本実験範囲内で次に示す主な知見を得た。

1) Fe_2O_3 の還元・硫化同時反応における重量の経時変化は、還元および硫化個別の結果を単純に加え合わせたものに近い特性を示した。

2) Fe_2O_3 の還元時における最終還元率は 0.95 ± 0.05 、また Fe と S の硫化の最終段階における化学量論比は $\text{FeS}_{1.1 \pm 0.1}$ 程度となった。

3) Fe_2O_3 の還元反応および還元生成鉄の硫化反応に関する化学反応速度の活性化エネルギーとして、13.0 kcal/mol, 1.5 kcal/mol をそれぞれ得た。

4) 硫化反応に関して、粒径 1.1 mm 以下では反応律速、これ以上では拡散抵抗の影響を考慮する必要があることが認められた。なお、有効拡散係数を反応生成物内マクロポアの空隙率の 2 乗で相関した場合、総括反応速度解析結果と実験結果との対応はほぼ良好であった。

緒 言

近年、石油に代わるエネルギー源として、石炭をはじめ、褐炭、亜炭など低品位炭、毎年多量に排出される余剰活性汚泥、可燃性固型廃棄物などを有効に利用しようとする考えが高まりつつある。上記の低品位固体燃料の有効利用の一方法としてガス化が考えられるが、ガス化においては、燃料の硫黄分の多くは H_2S としてガス化ガス中に放出される。周知のように、このような燃料のガス化プロセスにおいては、熱効率の向上が最重点項目の一つと考えられている。したがって、ガス化ガス中の H_2S の除去に関しても、 H_2S を高温状態のまま除去することが望ましい。

ところで、 H_2S の高温直接除去剤としては、種々の金属酸化物が適切とされており、Westmoreland^{6,7)} らは Fe_2O_3 , MnO, CaO など 11 種の金属酸化物について、 H_2S の高温直接除去剤としての優劣を主として熱力学的観点から論じ、またこれらのうちの数種について反応性に着目した検討を行っている。この種の金属酸化物のうちで、特に Fe_2O_3 は安価、入手の容易さ、再生のしやすさなどから適用性が高いと考えられるが、このような還元性ガスを含むガス化ガス中での H_2S と Fe_2O_3 との基礎的反應特性についての検討は従来ほとんど行われていない。

本研究では、上記観点から、 Fe_2O_3 を H_2S の高温直接除去剤として取り上げ、 H_2 , CO, CO_2 , H_2S を主成分とする低熱量ガス化ガスを作成し、反応温度 600~900°C において、 Fe_2O_3 のガス化ガス中の H_2S に対する除去容量ならびに反応性に着目して検討を行った。さらに、充填層、流動層など工業装置への適用性をも考慮に入れて、比較的粒径の大きい Fe_2O_3 粒子 (d_p を 1~7 mm) の反応性、特に拡散抵抗の影響についても検討を加えた。なお、このような還元性ガスを含むガス化ガスと Fe_2O_3 との反応では、まず還元が起こり、次いで還元生成鉄と H_2S との反応が起こると考えられるため、還元および硫化反応を個別に実験し、両反応が同時に起こる場合と比較した。

1. 実 験

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。反応速度は高温型ミクロ熱天秤 (理学電器製 A 10377) を用い、反応に伴う試料の重量変化に基づいて測定した。反応温度の測定および調節は試料ホルダー直下に設定した P-PR 熱電対によって行った。反応気体濃度ならびに流量はニードルバルブに連結したロータメータにより反応進行中一定に保つようにした。実験にあたっては、まず試料を精秤 (5~200 mg) して試料ホルダー上の所定個所に設置し、炉内気体を N_2 ガスで置換した後、炉内温度 (前述の測定温度) を所定の反応温度まで昇温する。次いで、あらかじめ設定した流量の反応ガスを Fig. 1 に示した切り換えコックを開閉することにより炉内へ流入させ、反応を開

* 〒464 名古屋千種区不老町

* 愛知工業大学 応用化学科

** ウェストバージニア大学 化学工学科

Fig. 1 Flow diagram of experimental apparatus employed

Fig. 2 Porosity change during sulfurization of reduced sample pellets

始した。

試料としては、純度 98 wt %, 平均径 1.2×10^{-5} cm (B. E. T 表面積を測定し、これに基づいて平均径を算出した。ただし、初期試料粉末はほぼ緻密体として取り扱った) の Fe_2O_3 粉末およびこれに SiO_2 粉末を 55 wt % 混合し、プレス成型後粒径 $1 \sim 7$ mm に粉砕篩分、または切削したものを用いた。成型した試料粒子の初期空隙率は 0.39~0.43 の間にあった。反応温度、反応気体濃度および流量は以下に記す値とした。

反応温度：600~900°C，気体濃度： H_2S ，0.5~2.0 vol %， CO ，19.5~20.5 vol %， H_2 ，14.5~15.5 vol %， CO_2 ，8.5~9.5 vol %， N_2 ，濃度調整用，気体流量：100~200 ml/min。

2. 理 論

2.1 局所反応速度表示

本実験に使用したような極微粒子（グレイン）の集合体からなる固体粒子内の局所反応速度に関しては、代表的モデルの一つとしていわゆるグレインモデル⁹⁾が提出されている。グレインモデルによると、グレインが均一径をもつ緻密球形固体であり、表面から内部へと殻状で反応が進行し、反応生成物殻固相拡散抵抗が無視できると仮定すると、局所反応速度は次式で表される。

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{3k''}{r_g} C_A^n (1-X)^{2/3}, \quad X = (C_{S0} - C_S) / C_{S0} \quad (1)$$

ここに、 k'' , n は Eq. (1) における反応速度定数および反応気体に関する反応次数である。Eq. (1) は積分形を用いて、

$$\theta = \frac{r_g}{k'' C_A^n} \{1 - (1-X)^{1/3}\} \quad (2)$$

と書くこともできる。ところで、 Fe_2O_3 の還元反応は Fe_3O_4 , FeO_{1-y} などの中間体を経て Fe へと進行し⁴⁾、かつ本実験では反応気体は H_2 および CO の混合ガスである。また、還元鉄の硫化反応に関しても還元鉄のグレイン粒子が反応初期から多孔性となっていると考えられる。そのため、本反応例に対して、たとえ固相拡散が無視しうとしても、Eq. (1) を直接適用することには問題があると思われる。したがって、本研究では、工学的近似として、反応速度を次式で表示することとした。

$$\frac{dx}{d\theta} = k C_A^n (1-X)^m \quad (3)$$

Eq. (3) におけるそれぞれに関する次数 n , m を実験結果に基づき決定する。

2.2 総括反応速度解析

本実験例では、後に記すように低熱量ガス化ガスと Fe_2O_3 との反応が Fe_2O_3 の還元反応と還元生成鉄の硫化反応を単純に加え合わせた特性に近いこと、および還元反応が硫化反応に比しきわめて速く全反応速度への還元反応の寄与が比較的少ないため、ここでは還元鉄の硫化反応を主対象として解析を行う。解析にあたって、硫化反応が本実験条件下では比較的低速のため、熱移動無視、擬定常状態を仮定する。以上の仮定に基づけば、総括反応速度を表す基礎式として、次式が得られる。

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_e r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - a C_{S0} \left(\frac{\partial X_s}{\partial \theta} \right) = 0 \quad (4)$$

($\partial X_s / \partial \theta$) は Eq. (3)、また初期および境界条件は、

$$\theta = 0; \quad X_s = 0, \quad C_A = 0 \quad (5)$$

$$r = 0; \quad \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = 0 \quad (6)$$

$$r = R; \quad D_e \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = k_f (C_{A,\infty} - C_A) \quad (6)$$

で与えられる。反応生成物層内有効拡散係数に関しては種々の推算方法が考えられるが、ここではマクロポアの空隙率 ε_A (後述) について P 次として

$$D_e = \varepsilon_A^P D_0 \quad (7)$$

と表すこととする。

ところで、反応固体と生成固体の分子容積の比 γ および試料固体中の反応固体の体積分率 f_c を用いると、反応に伴う全空隙率 ε_T の変化は次式で表される。

$$\varepsilon_T = 1 - (1 - \varepsilon_0)(1 - f_c X_s + \gamma f_c X_s) \quad (8)$$

ただし、

$$\gamma = (M_P / \rho_P) / (M_R / \rho_R), \quad f_c = \rho_i \omega_0 / \{\rho_i \omega_0 + (1 - \omega_0) \rho_R\}$$

硫化反応では $\gamma \approx 2.8 (>1)$ であるため、 ε_T は X_s の増大とともに減少する。なお、計算にあたっては、硫化反応

Fig. 3 (a): during reduction of iron oxide pellets
(b): during sulfurization of reduced iron pellets
Measured weight change of sample pellets (effects of reaction temperature, pellet size and flow rate)

に伴う ϵ_A の変化を次のモデルに基づいて算出する (Fig. 2). Fe_2O_3 の初期空隙率を ϵ_0 , Eq. (8) にしたがって算出した還元生成鉄の空隙率を ϵ_{re} とする. いま, Fe_2O_3 の還元により生成する空隙は, グレイン内部に主として生成し, 初期固体粒子中に存在した空隙 (マクロポア) とは異なり, ミクロ空隙 (ミクロポア) であると考え. さて, 硫化反応が進むと, まずはじめにミクロポアが選択的に閉塞し, その後マクロポアが減少していくものと考えられる. このように考えると, Eq. (7) における ϵ_A は, ミクロポアが閉塞するまで (反応率約 0.67) は ϵ_0 , それ以後は図中の実線すなわち Eq. (8) に従って減少して行くことになる. Eqs. (3)~(8) を連立させて解けば, 試料粒子内反応率分布を算出できる.

3. 実験結果および考察

3.1 重量変化

Figs. 3(a), (b) に, 還元および硫化実験における試料重量の経時変化の一例をそれぞれ示した. 両図の比較から, 還元反応における重量変化は, 硫化反応に比して, 反応温度による影響が大きく, また反応終了までへの到達時間がきわめて短いことが認められる. さらに, 両反応とも粒径が 3.0 mm と大きくなると重量変化速度が, 粉末試料に比して遅くなっているが, 流量が変化しても, その影響は認められない. Fig. 4 には, 還元・硫化同時反応および直接硫化反応の結果を還元, 硫化個別の結果と対比させて示した. ここでは, 還元性ガスを含まない

Fig. 4 Simultaneous reduction-sulfurization and direct sulfurization of iron oxide pellets, compared with the separate reduction followed by sulfurization

Fig. 5 Ultimate capacities of sample pellets for reduction and sulfurization

H_2S , N_2 混合ガスによる硫化反応を直接 (Direct) 硫化といい, 還元性ガスを含む場合を同時 (Simultaneous) 反応という. 図から, 本実験条件下においては, 同時反応の結果は個別反応の結果を単純に加え合わせたものに近い特性を示していることが認められる. また, Fe_2O_3 と H_2S との直接硫化反応との比較は, Fe_2O_3 に比べ還元生成鉄が H_2S に対しより活性であることがわかる.

3.2 最終反応率

i) 最終還元率 いま, 本実験における還元反応を, 下記の化学反応式で表すこととする.

Eq. (9) に基づくと, 本実験条件下における Fe_2O_3 の最終還元率 X_{re} は重量変化率の最終到達値 $(W/W_0)_{re}$ から次式で求められる.

$$X_{re} = \frac{1 - (W/W_0)_{re}}{\omega_0 \{1 - 2M_{Fe}/M_{Fe_2O_3}\}} \quad (10)$$

Eq. (10) から, X_{re} を算出し, 反応温度に対してプロットした結果を Fig. 5(b) に示す. 図から, X_{re} は, 反応

Fig. 6 Measured values of m for reduction and sulfurization

Fig. 7 Effect of H_2S concentration on the sulfurization rate of reduced sample pellets

温度および粒径によらず、 0.95 ± 0.5 に収れんすることが認められる。

ii) 最終硫化量論比 Fe と S の化合物には、 FeS_2 , FeS , Fe_3S_4 , Fe_2S_3 , $Fe_{1-x}S$ ($x=0 \sim 0.2$) など種々のものが存在することが知られている³⁾。したがって、Fe と H_2S との反応に関しても、使用した試料の性状、反応条件などにより、種々の硫化鉄化合物の混合体が生成する可能性がある。そのためここでは、便宜的に次式で化学反応式を表現することとする。

Eq. (11) より、硫化の最終段階における重量変化率と α の関係は次式で示される。

$$\left(\frac{W}{W_0}\right)_{se} = 1 + \frac{2\omega_0(M_{Fe} + \alpha M_S - (M_{Fe_2O_3}/2))}{M_{Fe_2O_3}} \quad (12)$$

実験結果に基づき、Eq. (12) より硫化の最終段階における Fe と S の化学量論比 α を算出し、反応温度に対してプロットした結果を、Fig. 5 (a) に示した。図から、化学量論比 α は、使用試料粒子の粒径、 Fe_2O_3 の初期重量分率および反応温度によらず 1.1 ± 0.1 程度に収れんすることが認められる。さらに、還元・硫化個別、同時および直接硫化反応、いずれの反応形式においても、 α は前記の値に収れんしている。なお、本実験試料中の硫化鉄化合物の X 線による同定も行ったが、その特性ピークより FeS , $Fe_{1-x}S$ ($x=0.094$ および $x=0.12$) の存在がほぼ認められた。また、市販 FeS 試料 (試薬 1 級: 岩石状物質) および SiO_2 にこれを 20 wt %, 60 wt % 混合したものについて同様の X 線解析を行った。市販

Fig. 8 Intrinsic reaction rate constants for reduction and sulfurization (obtained from the separate runs), and the comparative sulfurization rate constants of selected metal oxides

FeS および 60 wt % 混合試料には、前記 3 種の硫化鉄化合物に加えて、 Fe_3S_4 の特性ピークが認められたが、その他の試料には認められなかった。また、試料中に、Fe または Fe_2O_3 は認められない。以上のことから、本実験で生成した硫化鉄化合物は、 FeS を主体とした種々の硫化鉄化合物の混合体と考えられ、 H_2S の除去容量としては $FeS_{1.1}$ 程度となると思われた。

3.3 反応速度

i) 反応率の定義 還元反応に対する反応率はすでに Eq. (10) に示したが、還元鉄の硫化反応に関しては、反応率を次のように定義する。すなわち、硫化反応の化学反応式、Eq. (11) から、 FeS_α 基準での硫化反応率 X_s を次式で表示する。

$$X_s = \frac{(W/W_0) - (W/W_0)_{re}}{(2\omega_0 M_{Fe} / M_{Fe_2O_3}) ((M_{FeS_\alpha} / M_{Fe}) - 1)} = \frac{(W/W_0) - (W/W_0)_{re}}{(W/W_0)_{se} - (W/W_0)_{re}} \quad (13)$$

ii) 化学反応律速 純度 98 wt % Fe_2O_3 粉末試料を用いた実験結果に基づき、還元および硫化反応率の経時変化をプロットし、微分法により反応率 0.8 程度までの反応速度を 10~12 点求め、最小 2 乗法を用いて、Eq. (3) における反応次数 m を算出した。Fig. 6 に m を反応温度に対してプロットした結果を示す。まず、還元反応に関しては、 m の値はかなり良好に $2/3$ 近辺に収れんしているが、硫化反応に関してはかなりのばらつきが認められる。図から、還元反応に対しては $m=2/3$ 、また硫化反応に関しては、還元生成鉄の構造学的性質の複雑さおよび生成硫化鉄化合物の多様性などから、一義的に決定することは困難ではあるが、以後の考察においては、Fig. 6 の単純相加平均値 $m=0.42$ をあてること

Fig. 9 Comparison between reaction rate calculated from Eq. (3) and measured data (reduction)

とする。

Fig. 7 には、還元生成鉄微粉の硫化反応について、 H_2S 濃度を变化させて実験した結果の一例を示す。図から、上記硫化反応は H_2S に関して 1 次となることが認められる ($n=1$)。また、 Fe_2O_3 の CO あるいは H_2 による還元反応に関して従来多くの研究^{2,4)}は、 H_2 および CO に関して共に 1 次となることを報告している。

Figs. 3, 6 および 7 の結果に基づき、得られた還元および硫化反応速度定数を、Westmoreland らにより報告⁷⁾されている、 ZnO , CaO , MnO および V_2O_5 の硫化反応速度定数と対比させて Arrhenius プロットした結果を Fig. 8 に示す。図から、活性化エネルギーは、還元反応に対しては 13.0 kcal/mol, 硫化反応に関しては 1.5 kcal/mol をそれぞれ得た。 Fe_2O_3 の H_2 または CO による還元反応に対する活性化エネルギーに関しては数多くの報告^{2,4)}がなされているが、たとえば鞭らの研究²⁾によれば、 CO による還元反応に対する活性化エネルギー 6.9 kcal/mol, H_2 について 15.3 kcal/mol が得られている。本研究で得られた値は、 H_2 および CO 混合ガスによる還元反応であることなどから、鞭らの値の中間程度になったものと思われる。次いで、硫化反応に関して得られた活性化エネルギーは、東稔ら⁴⁾により、著者らと類似の実験条件下で初期反応速度に対して得られた 1.8 kcal/mol とほぼ同様な値を示した。これは Westmoreland ら⁷⁾によって Fig. 8 に示された各種金属硫化物に対して得られた値約 5~8 kcal/mol に比して小さい値となっているが、反応性としては CaO および ZnO に近く、前記除去容量とも考え併せ、 H_2S の高温直接除去剤として有望であると思われる。

上記反応速度式による実験結果の再現性については、まず還元反応に関しては Fig. 9 に示すごとく反応率 0.9 程度までかなり良好な直線関係が得られている。硫化反

Fig. 10 Comparison between reaction rate calculated from Eq. (3) and measured data (sulfurization)

Fig. 11 Comparison of theoretical results with experimental data (effect of intraparticle diffusion of H_2S)

Fig. 12 Comparison of theoretical results with experimental data (effect of intraparticle diffusion of H_2S)

応に関しても実験結果との対応は、Fig. 10 のごとくおおむね良好である。なお、図中に、Eq. (1) に従うとして求めた計算結果も併示した。さらに、試料粒径を、粉末、0.2, 0.7, 1.1 mm と変化させて実験を行い、反応終了到達時間にほとんど差異がなかったことから反応律速条件の確認も行った。

iii) 拡散抵抗の影響 Fig. 11 に比較的大粒子の硫化反応に関して、Eqs. (3) ~ (8) から求めた体積平均反応率の経時変化と実験結果との比較の一例を示す。図中、Eq. (7) における次数 P を 1, 2, 3 とした場合の計

算を併示した。なお、計算にあたって、粒子外表面物質移動抵抗は Fig. 3 の結果より無視しうるものとした。Fig. 11 において、 P の値により計算結果は大きく異なっているが、実験結果は $P=2$ とした場合の計算結果に近い値を示している。Fig. 12 には、粒径 1.1, 3.0 および 4.4 mm の試料について、 $P=2$ とした計算結果と実験結果との比較を示す。図中、破線は粒径 1.1 mm 試料について $P=0$ とした場合の計算結果である。図から、実験結果と計算結果との対応は比較的良好であり、粒径の増大と共に反応終了までへの到達時間が長くなることが認められる。また、さきに述べたごとく、粒径 1.1 mm 程度では、拡散抵抗の影響はほとんど認められず、化学反応律速に近いことが認められる。

結 言

低熱量ガス化ガス中の H_2S の高温直接除去剤として Fe_2O_3 を取り上げ、マイクロ熱天秤を用い、反応温度 600 ~ 900°C にて Fe_2O_3 と低熱量ガス化ガスとの還元および硫化反応実験を行った結果、次に示す主な知見を得た。

1) Fe_2O_3 の還元・硫化同時反応における重量の経時変化は、本実験条件下で、還元および硫化個別の反応の重量変化を単純に加えたものに近い特性を示した。

2) 本実験条件下では、 Fe_2O_3 の H_2 および CO 混合ガスによる還元反応の最終還元率は 0.95 ± 0.05 であった。さらに、硫化の最終段階における Fe と S の化学量論比は $FeS_{1.1 \pm 0.1}$ 程度となった。

3) Fe_2O_3 の還元反応および還元生成鉄の硫化反応に関する化学反応速度の活性化エネルギーとして、13.0 kcal/mol, 1.5 kcal/mol をそれぞれ得た。また、硫化反応の反応速度は Westmoreland らにより報告された CaO および ZnO の速度定数と同程であった。

4) 硫化反応に関して、粒径 1.1 mm 以下では反応律速、これ以上では拡散抵抗の影響を考慮する必要があることが認められた。なお、有効拡散係数を反応生成物内マクロポアの空隙率の 2 乗で相関した場合、総括反応速度解析結果と実験結果との対応はほぼ良好であった。

Nomenclature

a	= stoichiometric ratio of gas reactant to solid reactant	[—]
C_A	= concentration of gas A	[mol/cm ³]
C_S	= concentration of solid reactant	[mol/cm ³]
C_A^∞	= concentration of gas A in bulk stream	[mol/cm ³]
D_e	= effective intrapellet diffusivity of gas	[cm ² /sec]

D_g	= molecular diffusivity of gas	[cm ² /sec]
d_p	= diameter of sample pellet	[cm]
f_c	= initial volume fraction of solid reactant in sample pellet	[—]
k	= reaction rate constant	[cm ³ /mol·sec]
k_f	= mass transfer coefficient on the external surface of sample pellet	[cm/sec]
M	= molecular weight	[g]
m	= order of reaction with respect to solid reactant	[—]
n	= order of reaction with respect to gas reactant	[—]
p	= coefficient of effective diffusivity with respect to porosity within sample pellet	[—]
R	= radius of sample pellet	[cm]
r	= radial distance from the center of sample pellet	[cm]
r_g	= radius of solid grain	[cm]
T	= absolute temperature	[°K]
t	= reaction temperature	[°C]
W	= weight of sample pellet	[g]
X	= conversion of reaction	[—]
α	= stoichiometric ratio of S to Fe	[—]
γ	= ratio of molar volume of solid reactant to solid product	[—]
ε	= porosity within sample pellet	[—]
θ	= reaction time	[sec]
ρ	= density of solid	[g/cm ³]
w_0	= initial weight fraction of solid reactant in sample pellet	[—]
<Subscripts>		
e	= ultimate	
i	= inert	
P	= product	
R	= reactant	
r	= reduction	
s	= sulfurization	
0	= initial	

Literature cited

- Ohtake, T., S. Tone, S. Kimura and T. Morita: Preprint of Autumn Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, No. F-116, Nagoya (1979)
- Muchi, I. and A. Moriyama: "Yakin Hannō Kōgaku", p. 230, Yōkendō, Japan (1972)
- The Chemical Society of Japan: "Kagaku Binran", p. 131, Maruzen, Japan (1966)
- Tsay, Q. T., W. H. Ray and J. Szekely: *AIChE J.*, **22**, 1064 (1976)
- Wen, C. Y. and M. Ishida: *Env. Sci. & Tech.*, **7**, 703 (1973)
- Westmoreland, P. R. and D. P. Harrison: *Env. Sci. & Tech.*, **10**, 659 (1976)
- Westmoreland, P. R. and D. P. Harrison: *Env. Sci. & Tech.*, **11**, 498 (1977)

(1980 年 1 月 5 日受理; 化学工学協会第 44 年会 (東京, 1979 年 4 月) および同第 13 回秋季大会 (名古屋, 1979 年 10 月) にて発表)

Reactivity of Fe_2O_3 with H_2S Contained in Low-Calorie Syngas

Masanobu Hasatani, Megumu Yuzawa, Sachio Sugiyama*
and C. Y. Wen**

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464

For high-temperature direct removal of H_2S from low-calorie syngas, the reactivity of an Fe_2O_3 pellet with hot simulated gas containing H_2S was studied by means of TGA (Thermal Gravimetric Analysis) over a temperature range of 600~900°C. It has been concluded within the experimental conditions employed that:

- 1) The weight change during the simultaneous reduction-sulfurization run seems to be derived by simply adding the two curves obtained from reduction and sulfurization respectively.
- 2) The ultimate conversion of the reduction run is 0.95 ± 0.05 , and at final stage of the sulfurization run the stoichiometric ratio of S to Fe reaches 1.1 ± 0.1 .
- 3) The values of activation energy are 13.0 and 1.5 kcal/mol for the reduction and sulfurization, respectively.
- 4) For pellets smaller than 1.1 mm in diameter, the intrinsic reaction rate seems to dominate the overall sulfurization rate. The intrapellet diffusion effect becomes increasingly significant as pellet size increases beyond 1.1 mm. The theoretical over-all sulfurization rate showed fairly good coincidence with the measured rate when the intrapellet diffusivity of H_2S was assumed to be second-order with respect to the macro-porosity in the product layer.

* Dept. of Appl. Chem., Aichi Inst. of Tech.

** Dept. of Chem. Eng., West Virginia Univ.