

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7121049号

(P7121049)

(45)発行日 令和4年8月17日(2022.8.17)

(24)登録日 令和4年8月8日(2022.8.8)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 17/16 (2006.01)

C 0 1 B

17/16

B

B 0 1 D 29/50 (2006.01)

B 0 1 D

29/26

C

B 0 1 D 29/39 (2006.01)

B 0 1 D

29/34

5 3 0 A

請求項の数 4 (全12頁)

(21)出願番号 特願2019-561625(P2019-561625)
 (86)(22)出願日 平成30年12月21日(2018.12.21)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2018/047144
 (87)国際公開番号 WO2019/131474
 (87)国際公開日 令和1年7月4日(2019.7.4)
 審査請求日 令和3年3月30日(2021.3.30)
 (31)優先権主張番号 特願2017-247733(P2017-247733)
 (32)優先日 平成29年12月25日(2017.12.25)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
 (74)代理人 100106518
 弁理士 松谷 道子
 (74)代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (72)発明者 仲田 佳広
 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化
 学株式会社内
 審査官 廣野 知子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫化水素の製造方法及び硫黄の回収方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄及び水素から硫化水素を製造する方法であって、
 硫黄及び水素を反応させて、粗製硫化水素ガスを得る反応工程と、
 前記粗製硫化水素ガスと、脂肪族低級アルコールとを充填塔内で接触させて、当該粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄を析出させることにより、当該粗製硫化水素ガスを精製する精製工程と、
 前記精製工程で得られる硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液を前記充填塔内から排出する排出工程と、
 前記硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液をフィルターで濾過し、硫黄のケーキを得る濾過工程と
 を含み、

前記フィルターが、ロータリーフィルター又はリーフフィルターである、前記方法。

【請求項2】

前記フィルターが前記ロータリーフィルターである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記濾過工程で得られた濾液を排水として処理する工程を含む、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

硫黄を含む粗製硫化水素ガスから当該硫黄を回収する方法であって、

10

20

粗製硫化水素ガスと、脂肪族低級アルコールとを充填塔内で接触させて、当該粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄を析出させることにより、当該粗製硫化水素ガスを精製する精製工程と、

前記精製工程で得られる硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液を前記充填塔内から排出する排出工程と、

前記硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液をフィルターで濾過し、硫黄のケーキを得る濾過工程と

を含み、

前記フィルターが、ロータリーフィルター又はリーフフィルターである、前記方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本特許出願は日本国特許出願第2017-247733号（出願日：2017年12月25日）についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、硫化水素の製造方法及び硫黄の回収方法に関する。

【背景技術】

【0002】

硫化水素は、メチルメルカプタン、チオグリコール酸等の有機硫黄化合物の製造に利用されている。硫化水素は、液相又は気相で、硫黄と水素とを反応させて製造されている。この反応によって得られる粗製硫化水素ガスには、硫化水素の他に原料の硫黄等の不純物が含まれることがある。このため、粗製硫化水素ガスから不純物を除いて硫化水素を前述の製造に用いるために、粗製硫化水素ガスの精製方法に関する検討が行われている（例えば、特許文献1）。

20

【0003】

特許文献1に開示された硫化水素ガスの精製方法では、充填塔において、粗製硫化水素ガスがアルコールに接触させられる。この接触により硫黄を粉体状としアルコールに取り込んだ後、この粉体状の硫黄を充填塔の充填部に付着させることで、粗製硫化水素ガスから硫黄が除かれている。

【0004】

30

硫黄は、硫化水素の原料である。このため、硫黄の再利用の観点から、特許文献1に開示された精製方法では、充填塔の充填部に付着させた硫黄が回収されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2010-030866号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前述したように、特許文献1に開示された精製方法では、充填部に付着した硫黄が回収されている。しかし、一部の硫黄は充填部に付着することなくアルコール中に残存しており、粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄の全てを回収できていないのが実状である。

40

【0007】

硫黄が残存するアルコールを使用し続けると、この硫黄が配管を閉塞する恐れがある。また、硫黄を含むアルコールを廃液として処理をすると、硫黄の回収率を向上できないだけでなく、硫黄の廃棄が環境に悪影響を及ぼす恐れもある。

【0008】

アルコール中に残存する硫黄には粒径の小さな硫黄が含まれており、粒径の小さな硫黄は沈降することなく液中を浮遊する傾向にある。このため、沈降や遠心分離といった固液分離方法では、アルコールに残存する硫黄の全てを回収することは難しい。

50

【 0 0 0 9 】

特許文献 1 では、充填部に付着した硫黄を回収する技術について詳述されているものの、アルコール中に硫黄が残存していることにすら触れられていない。すなわち、特許文献 1 は、アルコールに残存する硫黄の回収技術について開示しない。硫黄及び水素から硫化水素を製造する方法においては、硫黄の回収率をさらに向上できる見込みがある。

【 0 0 1 0 】

本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、硫黄を効率よく回収できる、硫化水素の製造方法及び硫黄の回収方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者は、硫黄及び水素から硫化水素を製造する方法において、硫黄を含む粗製硫化水素ガスを精製することにより得られる硫黄のアルコール懸濁液から硫黄を回収する方法について鋭意検討したところ、特定のフィルターで硫黄のアルコール懸濁液を濾過することで、硫黄を効率よく回収できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 2 】

すなわち本発明は、硫黄及び水素から硫化水素を製造する方法であって、

(1) 硫黄及び水素を反応させて、粗製硫化水素ガスを得る反応工程、

(2) 前記粗製硫化水素ガスと、脂肪族低級アルコールとを充填塔内で接触させて、当該粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄を析出させることにより、当該粗製硫化水素ガスを精製する精製工程、

(3) 前記精製工程で得られる硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液を前記充填塔内から排出する排出工程、及び、

(4) 前記硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液をフィルターで濾過し、硫黄のケーキを得る濾過工程

を含み、前記フィルターがロータリーフィルター又はリーフフィルターであることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

この硫化水素の製造方法では、脂肪族低級アルコールを用いて粗製硫化水素ガスを精製して得られる、硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液を濾過することにより、硫黄のケーキが得られる。この硫黄のケーキに対して加熱乾燥等の処理を施せば、原料として再利用可能な硫黄が得られる。特に、硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液の濾過にフィルターとしてロータリーフィルター又はリーフフィルターが用いられるので、沈降や遠心分離といった固液分離方法では回収が困難な、粒径の小さな硫黄の回収が可能である。しかもこのフィルターから排出される濾液に、硫黄は含まれない。この製造方法では、硫黄を効率よく回収できるとともに、環境への負荷も低減できる。効率よい硫黄の回収の観点から、前記フィルターは前記ロータリーフィルターであることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

別の観点によれば、本発明は、硫黄を含む粗製硫化水素ガスから当該硫黄を回収する方法であって、

(1) 粗製硫化水素ガスと、脂肪族低級アルコールとを充填塔内で接触させて、当該粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄を析出させることにより、当該粗製硫化水素ガスを精製する精製工程、

(2) 前記精製工程で得られる硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液を前記充填塔内から排出する排出工程、及び、

(3) 前記硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液をフィルターで濾過し、硫黄のケーキを得る濾過工程

を含み、前記フィルターがロータリーフィルター又はリーフフィルターであることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

この硫黄の回収方法においても、前述の硫化水素の製造方法と同様に、粗製硫化水素ガ

10

20

30

40

50

スと脂肪族低級アルコールとを接触させて得られる、硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液を濾過することによって、硫黄のケーキが得られる。この硫黄のケーキに対して加熱乾燥等の処理を施せば、原料として再利用可能な硫黄が得られる。特に、硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液の濾過にフィルターとしてロータリーフィルター又はリーフフィルターが用いられるので、沈降や遠心分離といった固液分離方法では回収が困難な、粒径の小さな硫黄の回収が可能である。しかもこのフィルターから排出される濾液に、硫黄は含まれない。この回収方法では、硫黄を効率よく回収できるとともに、環境への負荷も低減できる。効率よい硫黄の回収の観点から、前記フィルターは前記ロータリーフィルターであることが好ましい。

【発明の効果】

10

【0016】

以上の説明から明らかなように、本発明の硫化水素の製造方法及び硫黄の回収方法では、硫黄を効率よく回収することができるとともに、環境への負荷も低減できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る硫化水素の製造方法で用いられる充填塔が示された概略図である。

【図2】図2は、図1の充填塔内から回収した、硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液を濾過するためのフィルターが示された概略図である。

【発明を実施するための形態】

20

【0018】

以下、適宜図面が参照されつつ、好ましい実施形態に基づいて本発明が詳細に説明される。

【0019】

本発明の硫化水素の製造方法は、反応工程、精製工程、排出工程、濾過工程、及び、乾燥工程を含む。以下に、各工程の内容が説明される。

【0020】

〔反応工程〕

反応工程では、硫黄及び水素を反応させて硫化水素が生成される。この製造方法では、硫化水素の生成のために過剰の硫黄が用いられる。このため、硫黄及び水素を反応させて得られるガスには、硫化水素以外に余剰の硫黄が含まれる。本発明においては、硫黄及び水素を反応させて得られ、硫化水素以外に硫黄を含むガスが、粗製硫化水素ガスと称される。この反応工程では、過剰の硫黄及び水素を反応させて、未反応の硫黄を含む粗製硫化水素ガスが得られる。

30

【0021】

この製造方法では、粗製硫化水素ガスは、触媒が充填された反応器（図示されず）中へ、ガス状の硫黄及び水素ガスを供給し、これらを反応させることで得られるが、本発明においては、この粗製硫化水素ガスの生成方法に特に制限はない。なお、この製造方法では、効率よく硫化水素が生成される観点から、反応器に供給する原料ガス中の水素分子に対する硫黄原子のモル比は、好ましくは1～1.5、より好ましくは1～1.3となるように調整される。

40

【0022】

〔精製工程〕

精製工程では、反応工程で得た粗製硫化水素ガスが精製される。この製造方法では、粗製硫化水素ガスの精製には、図1に示された設備2が用いられる。

【0023】

この設備2は、充填塔4を備えている。この充填塔4は、充填部6を備えている。図示されていないが、充填部6には、ラシヒリングが充填されている。

【0024】

この精製工程では、前述の粗製硫化水素ガスが充填塔4に供給される。粗製硫化水素ガ

50

スは、充填塔 4 の下部からこの充填塔 4 内に導入される。この充填塔 4 には、脂肪族低級アルコールも供給される。この脂肪族低級アルコールは、充填塔 4 の下部からこの充填塔 4 に導入された後、ポンプ 8 により循環ライン 10 を経由して充填塔 4 内を繰り返し循環させられる。

【0025】

前述したように、この製造方法では、脂肪族低級アルコールが充填塔 4 に供給される。本発明において脂肪族低級アルコールとは、炭素数 5 以下の脂肪族アルコールを指す。この脂肪族低級アルコールとしては、メタノール、エタノール及びプロパノールが例示される。取り扱いが容易である観点から、この脂肪族低級アルコールとしてはメタノールが好ましい。特に、メチルメルカプタンの製造にはメタノールが用いられる。このため、硫化水素がメチルメルカプタンの原料として用いられる場合には、この脂肪族低級アルコールとしてはメタノールが好ましい。

10

【0026】

この製造方法では、脂肪族低級アルコール（以下、アルコールと記すことがある。）は必要に応じて水と混合して用いることができる。この場合、アルコールと混合して用いられる水としては、純水、イオン交換水、水道水、工業用水等が挙げられる。アルコールとしてメタノールを用いる場合には、メタノールと水との混合液全量に対するメタノールの量の比率は、30 質量%以上に設定される。

【0027】

この精製工程では、充填塔 4 内において、粗製硫化水素ガスと、アルコールとが接触させられる。この接触により、粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄が結晶として析出させられる。この精製工程では、粗製硫化水素ガスとアルコールとの接触は、常温から 40 の範囲で行われる。

20

【0028】

この精製工程では、結晶化した硫黄はアルコールに取り込まれ、この結晶化した硫黄がアルコールに懸濁したアルコール懸濁液、すなわち、硫黄のアルコール懸濁液が得られる。これにより、粗製硫化水素ガスから硫黄が除かれる。

【0029】

この製造方法では、粗製硫化水素ガスは、硫化水素及び硫黄以外に、多硫化水素を含むことがある。多硫化水素はアルコールと接触すると、硫化水素と硫黄とに分解する。このため、粗製硫化水素ガスに多硫化水素が含まれている場合には、精製工程で得られる硫黄のアルコール懸濁液には、多硫化水素ガスを起源とする硫黄が含まれる。

30

【0030】

この精製工程では、硫黄が除かれた粗製硫化水素ガス（以下、準精製硫化水素ガスと記すことがある。）は、充填塔 4 の上部から排出される。前述したように、粗製硫化水素ガスはアルコールと接触させられる。このため、準精製硫化水素ガスには蒸気圧分のアルコールが含まれている。

【0031】

この製造方法では、準精製硫化水素ガスは、温度が -5 ～ 5 の範囲に調整された凝縮器 12 において、冷却され、準精製硫化水素ガスに含まれる蒸気圧分のアルコールが凝縮される。これにより、準精製硫化水素ガスからアルコールが除かれ、硫化水素が精製硫化水素ガスとしてこの凝縮器 12 から排出される。

40

【0032】

この精製工程では、以上のようにして、粗製硫化水素ガスとアルコールとを充填塔 4 内で接触させて粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄を析出させることにより、粗製硫化水素ガスが精製される。

【0033】

前述したように、精製工程では、硫黄のアルコール懸濁液（以下、懸濁液と記すことがある。）が得られる。この精製工程において、懸濁液は充填部 6 を通過する。この通過により、懸濁液に含まれる、結晶化した硫黄は、充填部 6 に付着する。この設備 2 では、懸

50

濁液は循環ライン 10 を経由して充填塔 4 内を繰り返し循環させられるので、硫黄が充填部 6 に蓄積していく。このため、この設備 2 では、充填塔 4 の運転状況等が考慮され、適宜、充填部 6 に付着した硫黄が回収される。この製造方法では、充填部 6 に付着した硫黄の回収のために、充填塔 4 内を繰り返し循環させられた懸濁液がこの充填塔 4 内から排出される。

【0034】

[排出工程]

排出工程では、粗製硫化水素ガス及びアルコールの供給、並びにアルコール及び / 又は懸濁液の循環が停止される。停止後、充填塔 4 内から懸濁液が排出される。この製造方法では、懸濁液の排出後、充填塔 4 内に水が投入され、この充填塔 4 内が洗浄される。洗浄後、この洗浄に用いた水（以下、洗浄水と記すことがある。）が充填塔 4 内から排出される。排出した洗浄水は、その一部又は全部が懸濁液と混合される。

10

【0035】

この製造方法では、充填塔 4 内から排出される懸濁液には、充填部 6 に付着できなかった硫黄が含まれている。この充填塔 4 内から排出された懸濁液に含まれる硫黄の含有率は、通常、0.1 質量% 以上 7.5 質量% 以下の範囲にある。なお、本発明において、硫黄の含有率は加熱減量法によって得られる。

【0036】

この製造方法では、懸濁液を充填塔 4 内から排出した後、充填部 6 の外部に設けられているジャケット 14 にスチームを供給して充填部 6 が加熱される。さらに充填塔 4 内にスチームを供給し、充填塔 4 内に付着している硫黄が融解させられる。融解した硫黄は流下され、ジャケット 16 にスチームを供給して加熱されたタンク 18 に回収される。この製造方法では、このようにして充填塔 4 内に付着した硫黄が回収される。なお、この製造方法では、充填部 6 のジャケット 14 に供給されるスチーム、充填塔 4 内に供給されるスチーム、及び、タンク 18 のジャケット 16 に供給されるスチームの温度は、好ましくは、130 ~ 160 の範囲で設定される。

20

【0037】

前述したように、この製造方法では、硫黄の回収のタイミングは充填塔 4 の運転状況等が考慮され適宜決められる。具体的には、充填塔 4 の塔底及び塔頂の圧力差を監視しておき、閉塞具合を勘案して、硫黄の回収のタイミングが決められる。

30

【0038】

前述したように、排出工程において、精製工程で得られる懸濁液が充填塔 4 内から排出される。この製造方法では、この懸濁液がフィルターを用いて濾過される。

【0039】

[濾過工程]

濾過工程では、図 2 に示されたフィルター 20 が充填塔 4 内から回収した懸濁液の濾過に用いられている。以下に、このフィルター 20 について説明する。

【0040】

この製造方法では、フィルター 20 として用いられているのはロータリーフィルター 22 である。このロータリーフィルター 22 は、円筒状のドラム 24 と、攪拌部 26 と、複数の濾過板 28（この図例では、5 枚）とを備えている。このロータリーフィルター 22 では、ドラム 24 の内部において、攪拌部 26 と濾過板 28 との間が濾過室 30 と称される。

40

【0041】

このロータリーフィルター 22 では、攪拌部 26 はドラム 24 内に設けられている。この攪拌部 26 は、複数の攪拌板 32（この図例では 6 枚）と、駆動軸 34 とを備えている。複数の攪拌板 32 は、駆動軸 34 に固定されている。これらの攪拌板 32 は、この駆動軸 34 に沿って間隔をあけて配置されている。このロータリーフィルター 22 は、モーター（図示されず）によって駆動軸 34 を回転させることで、攪拌板 32 が回転するように構成されている。

50

【 0 0 4 2 】

このロータリーフィルター 2 2 では、複数の濾過板 2 8 はそれぞれドラム 2 4 の内面から内向きに突出している。濾過板 2 8 は、2 枚の攪拌板 3 2 の間に位置するように配置されている。図示されていないが、この濾過板 2 8 は、ドラム 2 4 の内面に固定される支持板の両側に金属製のメッシュ等の濾材補強板を介して濾材が取り付けられた構造を有している。

【 0 0 4 3 】

この製造方法では、常温の懸濁液が供給口 3 6 から加圧供給される。この懸濁液は、攪拌板 3 2 で攪拌されながら濾過板 2 8 を縫って濾過室 3 0 内を排出口 3 8 に向かって移動していく。この移動の間に、各濾過板 2 8 において懸濁液が濾過され、濃縮物としての硫黄のケーキが排出口 3 8 から排出される。そして、懸濁液を濾過して得られる濾液は、濾過板 2 8 の支持板を通じて排出される。なお、濾材には、懸濁液に含まれる小さな粒径の硫黄を捕捉できる濾材が用いられているので、懸濁液を濾過して得られる濾液には硫黄は含まれない。この製造方法では、この濾液は排水として処理される。

10

【 0 0 4 4 】

この製造方法におけるロータリーフィルターの運転条件は、例えば、濾過面積が $0.1 \sim 50.0 \text{ m}^2$ の範囲であるロータリーフィルター 2 2 が用いられ、懸濁液の供給圧力は $0.1 \sim 1.0 \text{ MPa G}$ の範囲で設定される。濾過面積 1 m^2 当たりの供給量は、毎時 $0.5 \sim 50.0 \text{ m}^3$ の範囲で設定される。濾過室 3 0 内の温度は、 $0 \sim 40$ の範囲で通常設定される。攪拌部 2 6 の回転トルクは、 $0.5 \sim 100.0 \text{ kW}$ の範囲で設定される。濾材は、耐腐食性であるものが適宜選択され、その材質としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエステル等の合成繊維、ステンレス鋼等の金属が挙げられる。合成繊維の濾布を用いる場合は、通気度 $0.03 \sim 1.0 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 程度の濾布の使用が好ましい。金網を用いる場合は、 $40 \sim 400$ メッシュ程度の金網の使用が好ましい。

20

【 0 0 4 5 】

このロータリーフィルター 2 2 では、加圧供給された懸濁液が濾過板 2 8 で濾過される。このロータリーフィルター 2 2 は、加圧タイプのフィルターである。さらにこのロータリーフィルター 2 2 では、懸濁液を供給すれば連続して硫黄のケーキが得られる。このロータリーフィルター 2 2 は加圧タイプの連続式フィルターである。このようなロータリーフィルター 2 2 として、広島メタル&マシナリー社製の商品名「ロータリーフィルター」が例示される。

30

【 0 0 4 6 】

工業的に利用される加圧タイプのフィルターとして、ロータリーフィルター 2 2 以外に、リーフフィルターがある。この製造方法では、このリーフフィルターもフィルター 2 0 として用いることができる。

【 0 0 4 7 】

図示されていないが、リーフフィルターの内部には、リーフ状の多数の濾過板とシャフトとが設けられている。多数の濾過板は、シャフトに固定されるとともに、このシャフトに沿って間隔をあけて配置されている。このリーフフィルターでは、加圧供給された懸濁液は、各濾過板において濾過され、濃縮物としての硫黄のケーキが濾過板に堆積していく。濾液は、シャフトを通じて排出される。硫黄のケーキがある程度堆積した時点で、懸濁液の供給が停止され、シャフトが回転される。これにより、濾過板に堆積していた硫黄のケーキが遠心力によって濾過板から飛ばされ、この硫黄のケーキが回収される。このリーフフィルターでは、濃縮物としての硫黄のケーキを回収する際、懸濁液の供給が停止される。このリーフフィルターは、加圧タイプの回分式フィルターである。このようなリーフフィルターとして、I H I 社製の商品名「リーフフィルター」が例示される。

40

【 0 0 4 8 】

[乾燥工程]

この製造方法では、濾過工程において得た硫黄のケーキは加熱ドラム 4 0 に供給される。この加熱ドラム 4 0 において、硫黄のケーキは乾燥される。

50

【 0 0 4 9 】

加熱ドラム 4 0 の外部には、ジャケット 4 2 が設けられている。図示されていないが、この加熱ドラム 4 0 の内部にはコイル管が設けられている。このジャケット 4 2 及びコイル管のそれぞれに、スチームが供給される。これにより、この加熱ドラム 4 0 が加熱される。なお、この製造方法では、ジャケット 4 2 に供給されるスチーム、及び、コイル管に供給されるスチームの温度は、好ましくは、1 3 0 ~ 1 6 0 の範囲で設定される。

【 0 0 5 0 】

この製造方法では、加熱ドラム 4 0 において、硫黄のケーキは加熱される。これにより、硫黄のケーキが乾燥され、硫黄が得られる。この硫黄は、前述の充填塔 4 内から回収した硫黄とともに、硫化水素の原料として再利用される。この製造方法では、乾燥のための加熱時間は、1 0 時間 ~ 1 0 0 時間の範囲で設定される。

10

【 0 0 5 1 】

この製造方法では、粗製硫化水素の精製後に排出される懸濁液を濾過することによって硫黄のケーキが得られる。この硫黄のケーキに対して加熱乾燥等の処理を施せば、原料として再利用可能な硫黄が得られる。特に、懸濁液の濾過にフィルター 2 0 としてロータリーフィルター 2 2 又はリーフフィルターが用いられるので、沈降や遠心分離といった固液分離方法では回収が困難な、粒径の小さな硫黄の回収が可能である。しかもこのフィルター 2 0 から排出される濾液に、硫黄は含まれない。この製造方法では、硫黄を効率よく回収できるとともに、環境への負荷も低減できる。効率よい硫黄の回収の観点から、フィルター 2 0 は、加圧タイプで連続式のフィルターであるロータリーフィルター 2 2 が好ましい。

20

【 0 0 5 2 】

この製造方法では、ケーキにおける硫黄の含有率が低すぎると、乾燥工程のスチーム使用量が増加する。この観点から、ケーキにおける硫黄の含有率は 1 0 質量%以上が好ましく、2 0 質量%以上がより好ましい。このケーキにおける硫黄の含有率が高すぎると、ケーキが固化してこのケーキの排出が困難になる恐れがある。この観点から、このケーキにおける硫黄の含有率は 6 0 質量%以下が好ましく、5 0 質量%以下がより好ましい。

【 0 0 5 3 】

前述の硫化水素の製造方法は、硫黄を含む粗製硫化水素ガスから硫黄を回収する方法を含んでいる。つまり、別の観点によれば、本発明は、硫黄を含む粗製硫化水素ガスから当該硫黄を回収する方法である。本発明の硫黄の回収方法は、前述の精製工程、排出工程、及び、濾過工程を含んでいる。本発明の硫黄の回収方法は、前述したように本発明の硫化水素の製造方法における硫黄の回収方法として好適であるが、その適用範囲はこれに限定されることはない。

30

【 0 0 5 4 】

以上の説明から明らかなように、本発明の硫化水素の製造方法及び硫黄の回収方法では、硫黄を効率よく回収することができる。

【実施例】

【 0 0 5 5 】

以下、実施例などにより、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

40

【 0 0 5 6 】

[反応器の作製]

ステンレス鋼製の固定床多管式反応器内に触媒を充填することにより反応器を作製した。活性アルミナ単体と、モリブデンが 5 % 担持された活性アルミナとの混合物を触媒として用いた。

【 0 0 5 7 】

[粗製硫化水素ガスの製造]

気化ユニット中の 3 8 0 に加熱した熔融硫黄の液相部に、毎時約 5 0 0 N m³ の水素ガスを流して、水素ガスと硫黄ガスとの混合ガスを発生させた。このときの水素分子に対

50

する硫黄原子のモル比は、 2.10 であった。

次に、発生した混合ガスに毎時約 500 Nm^3 の水素ガスを添加して、水素分子に対する硫黄原子のモル比が 1.05 となるように原料ガスを調製した。

引き続き、原料ガスを圧力 45 kPaG の条件で、 380°C に設定した反応器へ供給した。反応器において、硫黄と水素とを反応させて、粗製硫化水素ガス（硫黄濃度 $=1.6\text{ g/m}^3$ ）を得た。

【0058】

〔粗製硫化水素ガスの精製〕

反応器において硫黄及び水素を反応させて得た粗製硫化水素ガスを、図1に示された充填塔と同様の構成を有するステンレス鋼製の充填塔（直径 $1500\text{ mm}\phi\times$ 高さ 7000 mm 、充填部： 80 A のラシヒリングを高さ 3000 mm 充填）において、メタノールと接触させて粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄を析出させることにより、粗製硫化水素ガスを精製した。メタノールの循環流量は、毎時約 40 m^3 に設定された。充填塔への粗製硫化水素ガスの供給量は、毎時約 1000 Nm^3 に設定された。充填塔からの排出ガスを多管式凝縮器（伝熱面積： 46 m^2 ）で約 0°C に冷却し、凝縮したメタノールを充填塔に回収した。充填塔からの排出ガスの温度は、約 25°C であった。なお、充填塔内の液面が一定になるようにメタノールが補給された。得られる精製硫化水素ガス中の硫黄濃度は 0.1 g/m^3 未満であった。なお、硫黄濃度は硫化水素ガスを、水を入れた捕集瓶に導入して捕集し、粉体硫黄を濾過して乾燥し、その硫黄量から求めた。

充填塔を、約2週間連続運転した後、粗製硫化水素ガス及びメタノールの供給を停止し、充填塔内から懸濁液を排出した。また、充填塔内に約 140°C のスチームを供給し、充填塔内の硫黄を融解させて回収した。

【0059】

〔実施例〕

図2に示されたフィルターと同様の構成を有するフィルター（広島メタル&マシナリー社製の商品名「ロータリーフィルター：RF-02（濾過面積 $=0.18\text{ m}^2$ ）」を用いて、充填塔内から排出した懸濁液を濾過した。このフィルターの運転条件は以下の通りに設定された。濾材は、通気度 $0.07\sim0.1\text{ cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ のポリエステル製濾布を使用した。なお、懸濁液における硫黄の含有率は $4.7\text{ 質量}\%$ であった。

供給圧力 $=0.3\sim0.4\text{ MPaG}$

供給量 $=$ 毎時 1312 kg/h （毎時 $1.20\text{ m}^3/\text{h}$ ）

濾過室内の温度 $=25\sim29^\circ\text{C}$

攪拌部の回転トルク $=1.0\sim1.7\text{ kW}$

【0060】

この実施例では、硫黄の含有率が $4.7\text{ 質量}\%$ の懸濁液を供給量毎時 1312 kg で供給し、硫黄のケーキを毎時 136 kg 、濾液を毎時 1176 kg 得た。ケーキにおける硫黄の含有率は $45\text{ 質量}\%$ であった。濾液における硫黄の含有率は $0\text{ 質量}\%$ 、すなわち、濾液には硫黄は含まれていなかった。フィルターを用いて懸濁液から回収された硫黄の量と、充填塔で回収された硫黄の量との合計は、充填塔で回収された硫黄の量の 2.6 質量倍 であった。

【0061】

この実施例では、遠心分離では回収が困難な、粒径の小さな硫黄を回収できることが確認された。この結果から、本発明の優位性は明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0062】

以上説明された硫化水素の製造方法及び硫黄の回収方法によれば、硫黄を効率よく回収できるとともに、環境への負荷も低減できる。

本発明の好ましい態様は以下を包含する。

〔1〕硫黄及び水素から硫化水素を製造する方法であって、

硫黄及び水素を反応させて、粗製硫化水素ガスを得る反応工程と、

10

20

30

40

50

前記粗製硫化水素ガスと、脂肪族低級アルコールとを充填塔内で接触させて、当該粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄を析出させることにより、当該粗製硫化水素ガスを精製する精製工程と、

前記精製工程で得られる硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液を前記充填塔内から排出する排出工程と、

前記硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液をフィルターで濾過し、硫黄のケーキを得る濾過工程と

を含み、

前記フィルターが、ロータリーフィルター又はリーフフィルターである、前記方法。

〔２〕前記フィルターが前記ロータリーフィルターである、〔１〕に記載の方法。

10

〔３〕硫黄を含む粗製硫化水素ガスから当該硫黄を回収する方法であって、

粗製硫化水素ガスと、脂肪族低級アルコールとを充填塔内で接触させて、当該粗製硫化水素ガスに含まれる硫黄を析出させることにより、当該粗製硫化水素ガスを精製する精製工程と、

前記精製工程で得られる硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液を前記充填塔内から排出する排出工程と、

前記硫黄の脂肪族低級アルコール懸濁液をフィルターで濾過し、硫黄のケーキを得る濾過工程と

を含み、

前記フィルターが、ロータリーフィルター又はリーフフィルターである、前記方法。

20

【符号の説明】

【 ０ ０ ６ ３ 】

２・・・設備

４・・・充填塔

６・・・充填部

８・・・ポンプ

１０・・・循環ライン

１２・・・凝縮器

１４・・・ジャケット

１６・・・ジャケット

30

１８・・・タンク

２０・・・フィルター

２２・・・ロータリーフィルター

２４・・・ドラム

２６・・・攪拌部

２８・・・濾過板

３０・・・濾過室

３２・・・攪拌板

３４・・・駆動軸

３６・・・供給口

40

３８・・・排出口

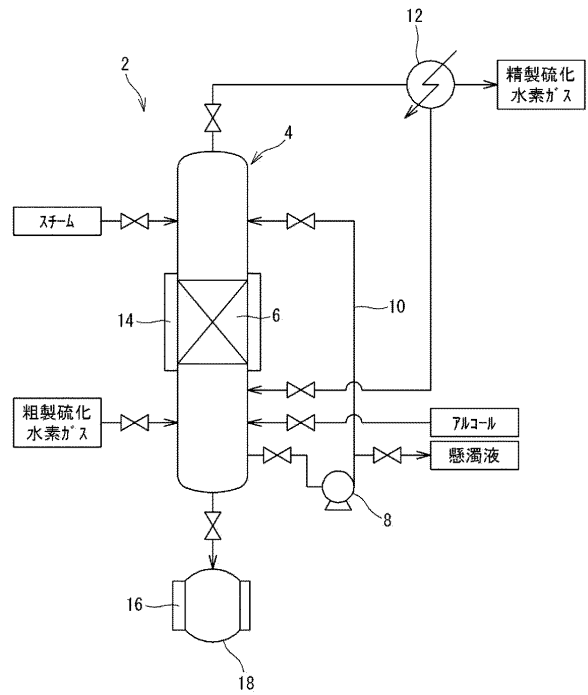
４０・・・加熱ドラム

４２・・・ジャケット

【図面】

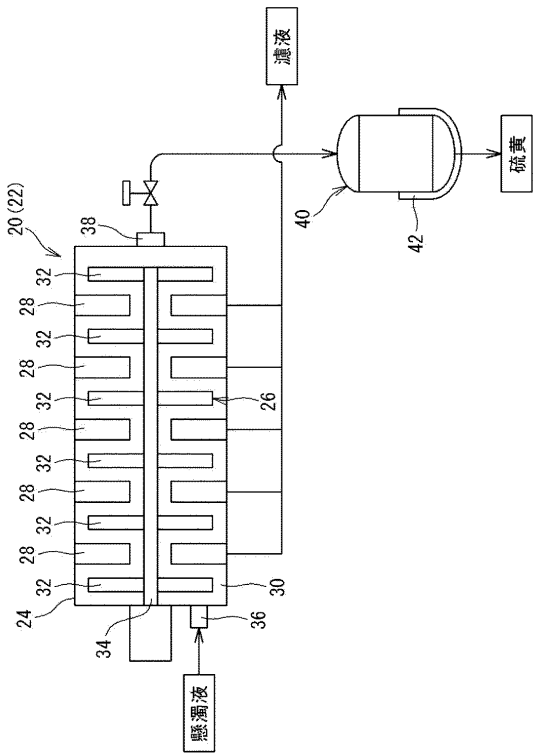
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 0 3 0 8 6 6 (J P , A)
 特開昭 6 0 - 1 3 9 3 1 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 1 7 1 2 7 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 0 4 5 5 9 9 (J P , A)
 特表 2 0 0 9 - 5 1 2 7 6 9 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| C 0 1 B | 1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0 |
| B 0 1 D | 2 3 / 0 0 - 3 5 / 0 4 |
| B 0 1 D | 3 5 / 0 8 - 3 7 / 0 8 |