新任者の論文

銀イオン交換ゼオライトを用いた都市ガス常温吸着脱硫に関する研究

里川 重夫*

Study on the adsorptive removal of organic sulfur compounds in city gas at ambient temperature using silver ion-exchanged zeolites

Shigeo SATOKAWA*

ABSTRACT : Adsorptive removal of dimethlysulfide (DMS) and t-butylmercaptan (TBM) from pipeline natural gas was efficiently carried out by using silver exchanged Y zeolites (Ag(Na)-Y) in the presence of water at room temperature and normal pressure. The sulfur adsorption capacities of Ag(Na)-Y increased with an increase in silver contents in the Ag(Na)-Y. The sulfur adsorption capacity of Ag(Na)-Y for DMS was much higher than that for TBM. The clear color change of Ag(Na)-Y from white to dark brown was observed during the adsorption run. The formation of silver sulfide clusters in Ag(Na)-Y by the reaction between Ag ions and TBM would be responsible for the low sulfur capacity and the color change.

Keywords : adsorption, desulfurization, dimethylsulfide, silver, t-butylmercaptan, zeolite

(Received September 28, 2006)

1.はじめに

近年,持続可能な社会の構築に向けて,環境保護やエ ネルギー資源の確保に関するさまざまな取り組みが先進 各国で行われている。特に地球温暖化対策としては,温 暖化の原因物質といわれている二酸化炭素の発生を抑制 するために,省エネルギー技術や自然エネルギー利用技 術などが盛んに研究されている。燃料電池を核とした水 素エネルギーに関する技術も地球温暖化抑制技術として 注目されている。燃料電池は水素を燃料として効率よく 発電できることから,次世代の自動車用,家庭用,携帯 端末用電源として注目されている。しかし,燃料の水素 は天然資源には僅かしかなく,現時点では化石燃料を用 いて製造しなくてはならない。そこで,化石燃料から水 素を効率的に製造する技術が必要となる。都市ガスを燃 料とした家庭用燃料電池コージェネレーションシステム は,小規模でありながら家庭で電力と熱を供給でき,民 生機器レベルで省エネに貢献できる機器として注目され ている。このシステムの特徴は既存の都市ガスインフラ を利用できるところにあり必ずしも水素インフラの必要 は無い。家庭用燃料電池コージェネレーションシステム におけるプロセスフローを図1示す。都市ガス, L P ガ

*:物質生命理工学科助教授 (satokawa@st.seikei.ac.jp)

ス,灯油等の化石燃料は,脱硫,水蒸気改質,COシフト,CO選択酸化反応から構成される水素製造プロセス を経て,固体高分子形燃料電池で発電を行い,熱は給湯 用として回収されるシステムである¹⁾。

現在,都市ガスには人間が容易に漏洩検知出来るよう に硫黄系の臭気成分が微量(数ppm)添加されている。 硫黄成分は水素製造触媒を被毒し活性を低下させてしま うため,硫黄成分を効率よく除去するプロセスが必要で ある。筆者はこれまでに常温で効率的に硫黄を吸着除去 できる脱硫剤の開発に成功した²⁾。本論文ではこれまで の筆者らが実施してきた材料探索や反応機構に関する研 究について述べる。



図1 燃料電池システムのプロセスフロー

2.脱硫剤の探索

一般に化石燃料の脱硫は水素化脱硫法で行われている。 この方法は Co-Mo 触媒に水素を添加して 300 程度の温 度で有機硫黄化合物を硫化水素に変換し,さらに酸化亜 鉛と化学反応させて硫化亜鉛として固定化除去する方法 である³⁾。しかし,この方法は装置が複雑になるため,家 庭用機器への適用は困難である。そこで,原料を通すだ けで硫黄を除去できる吸着剤の調査を行った。しかし, 市販の活性炭やゼオライトなどの既存の吸着剤では十分 な性能(硫黄吸着容量)が得られなかった。

ゼオライトとは結晶性多孔質アルミノケイ酸塩の総称 で、その骨格構造や化学組成の違いから様々な種類(例: Na-X型 Na-Y型 H-ベータ型など)のゼオライトがある。 一般に 0.3~0.8nm 程度の細孔構造を有し、細孔内に金属 イオン等をイオン交換反応により導入できることから、 触媒や吸着分離剤として応用されている物質である。そ こで硫黄化合物との相互作用が強いと思われる金属成分 をイオン交換担持したゼオライトに着目し、水分共存下 でも十分な吸着性能を示す材料の探索を行った。日本の 大都市圏の都市ガスに添加される付臭剤成分は硫化ジメ チル(DMS)とたブチルメルカプタン(TBM)の2種類で ある。TBM は比較的吸着されやすい成分であるが、DMS は難吸着性物質であり両者を同時に除去することは難し かった。また、このような課題の研究はこれまでにほと んど無かった。

ー般にゼオライトは親水性であり水分吸着が硫黄吸着 性能に大きく影響を及ぼす。そこで,水分濃度 380ppm (露点温度:-30),室温(25)条件で都市ガス(13A) 中に含まれる硫黄成分の吸着試験を行った。試験は固定 層流通式反応装置を用い,室温下でガスを流通させ,サン



図 2 金属イオン交換ベータ型ゼオライトの性能²⁾

プル下流のガス中に含まれる硫黄成分の濃度が 0.1ppm になるまでに吸着した硫黄量を積算した。最初に H-ベー タ型ゼオライトに各種金属イオンを導入したサンプルの 試験を行った。硫黄吸着容量の測定結果を図2に示す。 銀と銅を導入した場合の結果が最も良く,ニッケルや亜 鉛,コバルトなども多少の効果があることがわかった²⁰。

次に銀イオンに着目し市販の各種ゼオライトに銀イオ ン交換を行いその硫黄吸着容量の測定を行った。結果を 図3に示す。ゼオライトの種類により銀イオンを導入で きる量は異なるが, Na-Y 型ゼオライトや H-ベータ型ゼ オライトに銀イオンを導入したサンプルが比較的優れた 性能を示した。Na-Y 型と同じ骨格構造を有する場合でも 化学組成の異なる Na-X 型ゼオライトの場合は性能が低 かった。従って,脱硫剤としての性能はゼオライトの骨 格構造だけではなく,化学組成やそれに伴うイオン交換 サイト分布,導入された銀イオンの状態等が吸着性能に 影響していることが示唆された²⁾。



図3 銀イオン交換ゼオライトの硫黄吸着容量²⁾

3.新脱硫剤の性能

図4にNa-X型ゼオライトとNa-Y型に銀イオンを導入 したAg(Na)-Y型ゼオライトを用い,室温(25))で都市 ガス(13A)の脱硫試験を行った時の各水分濃度における 硫黄吸着容量の結果を示す。ガス中の水分濃度が低い場 合はNa-X型ゼオライトもある程度高い吸着容量を示す が,水分濃度の上昇と共に低下した。一方,Ag(Na)-Y型 ゼオライトの場合はどの条件でも硫黄吸着容量は十分に 大きく,水分濃度の影響が小さいものと考えられた。こ のようにAg(Na)-Y型ゼオライトは水分共存下でも硫黄 の吸着性能が高く実用性の高い材料であることが確認で きた²⁾。また,硫黄吸着容量は銀イオンの導入量を増加 するに従い増加することから銀イオンが硫黄吸着性能に 大きく関与していることが確認できた⁴⁾。



図4 ガス中の水分濃度と硫黄吸着容量の関係²⁾

試験前の Ag(Na)-Y 型ゼオライトは白色であるが,硫 黄化合物の吸着した部分から黄色,オレンジ色,茶色へ と変化した。この現象は吸着剤の寿命を視覚的に判定で きる点で有用な性質である。この現象を把握する目的で, DMS と TBM を単独で Ag(Na)-Y 型ゼオライトに吸着さ せる実験を行った。図5に銀イオン導入量の異なるサン プルにDMSとTBMをそれぞれ単独で吸着させた場合の 各成分に対する硫黄吸着容量と,吸着した硫黄量から算 出される S/Ag 比を示す。DMS 単独の場合は硫黄吸着容 量が高く, S/Ag 比は最低でも 1.0 以上であった。DMS 吸着後のサンプルの色は白色のままであった。DMS 吸着 後のサンプルの昇温脱離試験を行ったところ ,DMS は分 解せずにそのままの形で脱離してくることが観察された。 一方,TBM 単独の場合は硫黄吸着容量が低く,Ag 量の 多いサンプルでは S/Ag 比は 0.5 以下まで低下した。TBM の場合は吸着が進むにつれて白色から黄色、オレンジ色、 茶色と色の変化が観察された。そこで色の変化が TBM の吸着に起因していることがわかった。また,TBM はゼ オライト中の銀イオンに吸着しているだけでなく,何ら かの化学反応を起こしていることが示唆された 4)。



図5 銀イオン導入量と各硫黄成分吸着性能の関係

4.反応機構

TBM に対する吸着量が低い原因と色相変化の原因につ いて調べるため、Ag(Na)-Y型ゼオライト上へのTBM単独 吸着状態を分析する目的で in-situ IR 法によりサンプル表 面に生成する吸着種に関する研究を行った。図6に Ag(Na)-Y型ゼオライトと参照サンプルとして Na-Y型ゼ オライト、シリカにTBM を吸着させたときの in-situ IR ス ペクトルを示す。Na-Y型ゼオライトとシリカの場合は TBM の存在を示す S-H 由来の吸収ピーク(2570cm⁻¹)が 観察されTBM は分子状で吸着されているが、Ag(Na)-Y型 ゼオライトの場合は、硫化水素(H_2S)に由来する S-H 結 合の吸収ピーク(2500cm⁻¹)やTBM が分解して生成したと 思われるイソプチレン(C_4H_8)のC=C二重結合に由来す る吸収ピーク(1650cm⁻¹)が観測され、TBM は図7のように 分解していることが示唆された⁵。



図 7 Ag/ゼオライト上への TBM 吸着直後の反応⁵⁾

さらに Ag(Na)-Y 型ゼオライトに TBM を吸着させた後, He 気流中で表面吸着種に由来するピーク強度の変化を 調べた(図8)。生成した H₂S に起因する吸収ピークは次 第に減少して Ag-S-HのS-H結合に起因すると見られる吸 収ピークが現れてくることから,TBM の分解により生成 した H₂S は銀イオンと反応して AgSH を生成しているも のと思われた。また,C₄H₈ に起因する吸収ピークは徐々 に増加する傾向にあり,Ag(Na)-Y 型ゼオライトに吸着し た TBM は銀イオン上で徐々に反応が進行してその吸着種 の形態を変化させていることが示唆された。従って, Ag(Na)-Y 型ゼオライト上での TBM の反応は(1)式のように 表すことが出来る⁵⁾。



 $Ag^+O_z^- + C_4H_9SH$ $AgSH + H^+O_z^- + C_4H_8$ (1) O_z^- はゼオライトのイオン交換サイトを示す。

吸着実験後のサンプルを取り出しX線による分析(Ag L-edge XANES)により銀の局所構造の分析を行った結 果を図9に示す。ゼオライト中の銀の状態は試験前の状 態(孤立銀イオン)から大きく変化し,硫化銀(Ag₂S)と ほぼ同様な形態を示すことがわかった。従って,生成し たAgSHは(2)式に示すように時間の経過とともにAg₂Sク ラスタに変化しているものと示唆された。

 $AgSH + Ag^{+}O_{z}^{-}$ $Ag_{2}S + H^{+}O_{z}^{-}$ (2)

銀イオン交換ゼオライトと硫化水素の反応において Ag₂S クラスタの生成とそれに伴い色が変化するという報 告^のもあることから,銀イオン交換ゼオライトは TBM と の反応においても最終的に Ag₂S クラスタの生成により サンプルの色が変化したものといえる⁵⁾。



図 9 Ag L_{III}-edge XANES スペクトレ⁵⁾

5.まとめ

家庭用燃料電池コージェネレーションシステム向けに 簡易に脱硫することが可能な常温吸着脱硫剤として Ag(Na)-Y型ゼオライトを開発した。この脱硫剤は都市ガ スに含まれる硫黄成分(DMS,TBM)を露点-30 程度 の条件下でも 0.1ppm 以下まで効率よく吸着除去できる 性能を有することを確認した。また,硫黄成分の吸着が 進むにつれて着色する性質を有している。DMS に関して はそのまま吸着されており発色の原因ではないが,TBM は吸着後に分解して Ag₂S クラスタを生成しており,こ れが発色の原因と考えられる。

謝 辞

本論文は筆者が東京ガス株式会社在籍時に発表した 研究成果と名古屋大学,薩摩 篤教授,清水研一助手 との共同研究成果をまとめたものであり,両氏及び関 係者に感謝いたします。

参考文献

- R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruttinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, O. Ilinich, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 1.
- S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145** (2003) 399.
- J.R. Rostrup-Nielsen, in J.N. Anderson, M. Boudan (Eds.), Catalysis Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1984, Vol. 5, pp. 95.
- S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Appl. Catal.* B, 56 (2005) 51.
- K. Shimizu, N. Kobayashi, A. Satsuma, T. Kojima, S. Satokawa, J. Phys. Chem. B, 110(2006)22570.
- D. Brühwiler, C. Leiggener, S. Glaus, G. Calzaferri, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 3770.