

## 《 解 説 》

## 銀イオン交換ゼオライトによる常温吸着脱硫

里川重夫\*, 清水研一\*\*, 薩摩 篤\*\*

\*成蹊大学理工学部物質生命理工学科, \*\*名古屋大学大学院工学研究科

燃料ガス中に微量含まれる硫黄化合物, ジメチルスルフィド (DMS) 及び *t*-ブチルメルカプタン (TBM), を常温で吸着除去できる脱硫剤を開発する目的で各種金属イオン交換ゼオライトの硫黄吸着性能の評価を行った。燃料ガス中に不純物の水分が含まれている場合, 銀イオン交換 Y 型ゼオライトの硫黄吸着容量が最も大きく, 銀含有量の増加と共に硫黄吸着容量も増加した。また, リーク硫黄濃度は 0.1 ppm 以下と低かった。硫黄化合物の吸着が進むにつれて白色から茶色へと色相変化が観察された。DMS は分子状で吸着されていると推測されたが, TBM は吸着後に分解反応が進行し, 最終的には硫化銀様クラスターを形成して発色しているものと結論した。

## 1. はじめに

地球温暖化, 石油資源の枯渇など人類を取り巻く環境は大変厳しくなっており, 持続可能な社会の構築に向けて, 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。燃料電池は水素を燃料として効率よく発電できることから, 省エネルギー機器として次世代の自動車用, 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存在しないため, 持続可能な社会を目指す場合に水素は太陽光, 風力, 地熱といった自然エネルギーから製造することが望ましい。しかし, 現時点で自然エネルギーから十分な量の水素を確保することは難しく, 省エネルギー機器として燃料電池を利用する上で, 当面は化石燃料から水素を効率的に製造する技術が必要である。

都市ガスや LP ガスを燃料に用いた家庭用燃料電池コージェネレーションシステムは, 小型でありながら電気と熱を効率的に得られる家庭用省エネルギー機器として注目されている<sup>1)</sup>。このシステムの特徴は都市ガスや LP ガスといった既存の燃料インフラを利用できることにある。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に示す。燃料ガスは, 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水素に変換され燃料電池に供給される<sup>2)</sup>。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 (付臭剤) が微量添加されている。硫黄成分は水蒸気改質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脱硫プロセスは必要不可欠である<sup>3)</sup>。筆者らはこれまでに常温で効率的に都市ガス中の硫黄化合物を吸着除去できる脱硫剤の開発に成功した<sup>4,5)</sup>。ここでは筆者らが実施してきた脱硫剤の材料探索や反応機構に関する研究を中心に解説する。

## 2. 脱硫プロセス

都市ガスの主な原料である天然ガスの脱硫技術としては水素化脱硫法が知られている。この方法は天然ガスに水素を加え, 水素化脱硫触媒 (Co-Mo 触媒等) を用いて約 300 °C 程度の条件で有機硫黄化合物を硫化水素に変換させ, 引き続き生成した硫化水素を酸化亜鉛と反応させ硫化亜鉛として固定化除去する方法である<sup>2)</sup>。この方法は石油精製等の大型プラントから中規模の 100 kW 級の燃料電池システムまで幅広い分野で適用されている技術であるが, 1 kW 級の家庭用燃料電池システムの場合には, システムの小型化や頻繁な起動停止が要求されるため水素化脱硫方式では装置が複雑になり適用は困難と考えら

受理日: 2007年5月2日

〒180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町3-3-1

成蹊大学理工学部

e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

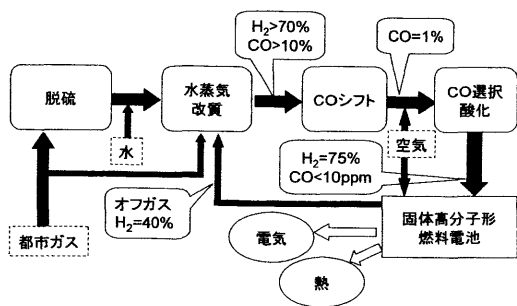


図1 都市ガスを用いた燃料電池システムの燃料プロセスフロー

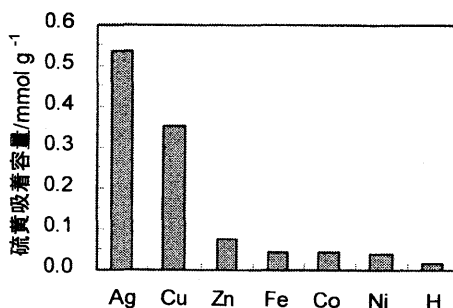


図2 H-ベータ型ゼオライトに各金属を導入したサンプルの硫黄吸着容量<sup>5)</sup>

れた。そこで、常温で原料ガスを流通させるだけで硫黄を除去できる常温吸着脱硫方式が望まれていた。

ゼオライトは様々なガスの分離精製に用いられており、天然ガスの脱硫にはNa-X型ゼオライトやCa-A型ゼオライトなどが用いられている<sup>6)</sup>。Lercherら<sup>7)</sup>、Iglesiaら<sup>8)</sup>のグループは燃料中のチオフエン吸着を目的としてZSM-5を用いた研究を報告している。金属イオン交換ゼオライトを用いた例としてはマンガ、亜鉛、カドミウムなどをイオン交換したY型ゼオライトによる低濃度硫黄成分の吸着脱硫や<sup>9)</sup>、最近ではYangらによる銀や銅をイオン交換したゼオライトを用いたベンゼン/チオフエン分離などの一連の報告がある<sup>10)</sup>。一方、吸着脱硫は燃料精製以外にも悪臭除去を目的にしたものがあり、笠岡らは銀イオンや銅イオン交換Y型ゼオライトが大気中のジメチルスルフィドの吸着に有効であることを報告している<sup>11)</sup>。

日本の大都市圏の都市ガスに用いられる付臭剤硫黄化合物はジメチルスルフィド (DMS) と*t*-ブチルメルカプタン (TBM; IUPACの命名法ではチオール類であるがここでは慣用名のメルカプタンを用いる) の混合物である。TBMは比較的吸着されやすい化合物であるが、DMSは吸着されにくい化合物であり両者を同時に吸着除去することは難しいと考えられていた。都市ガス付臭剤の除去を目的とした常温吸着脱硫の研究例としては二酸化マンガ、活性炭を用いた例が報告されている<sup>12)</sup>。また、Wakitaらは著者らと同じ目的で市販のNa型及びH型ゼオライトを用いたDMS及びTBMの吸着に関する結果を報告している<sup>13)</sup>。しかし、いずれも共存成分(水分、重質分、オレフィン等)の影響を受けるなど、

実用上十分な性能は得られていない。そこで筆者らは家庭用機器の場合にもっとも懸念される水分の影響を受けにくい脱硫剤の開発を目指した。

### 3. 新脱硫剤の探索

吸着除去の対象となる硫黄化合物はDMSとTBMであり、いずれもゼオライト細孔に進入できるサイズである。一般にNa型ゼオライトは親水性が強く、ガス中に水分が存在すると吸着性能は大幅に低下する。そこで、本研究ではナトリウムイオンを他の金属イオンに交換し、燃料中に水分が共存した場合でも吸着性能が落ちない脱硫剤の開発を目指した。

吸着試験は固定層流通式反応装置を用い、室温下(25℃)で一般の都市ガス(メタンが主成分で1.8 ppmのDMSと1.2 ppmのTBMを含む)を流通させ吸着破過曲線を測定した。サンプル下流側の出口ガスに含まれる硫黄化合物濃度は、FPD検出器を備えたガスクロマトグラフを用いて測定した。硫黄吸着容量は出口ガス中の硫黄濃度が0.1 ppmになるまでに吸着した硫黄量を積算する方法を用いた。原料に用いた都市ガスは露点温度が-60℃以下であったので、図2~4の実験は水分濃度380 ppm(露点温度約-30℃)に調整して行った。

各種金属イオンをH-ベータ型ゼオライトに導入したサンプルを調製し、硫黄吸着容量を測定した結果を図2に示す。銀を導入した場合の結果が最も良く、次が銅で、亜鉛、鉄、コバルト、ニッケルなどもH-ベータ型ゼオライトよりは若干効果があることがわかった(図2)<sup>5)</sup>。そこで銀に着目して市販の各種ゼオライトにイオン交換処理により銀イオンを導入し、その硫黄吸着容量の測定を行った(図3)<sup>5)</sup>。Na-Y

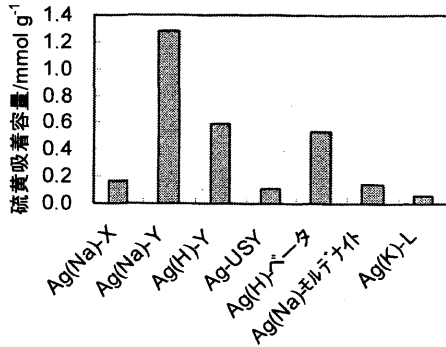


図3 銀イオンを導入したゼオライトの硫黄吸着容量<sup>5)</sup>

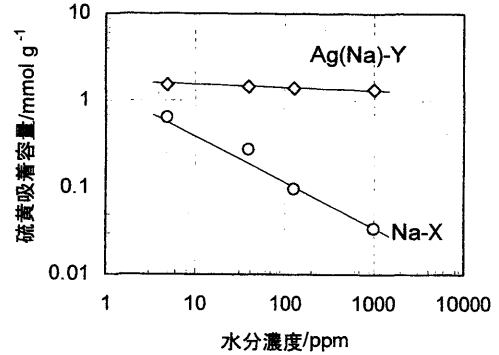


図5 市販ゼオライト (Na-X型) と Ag(Na)-Y 型ゼオライトの硫黄吸着容量とガス中の水分濃度との関係<sup>5)</sup>

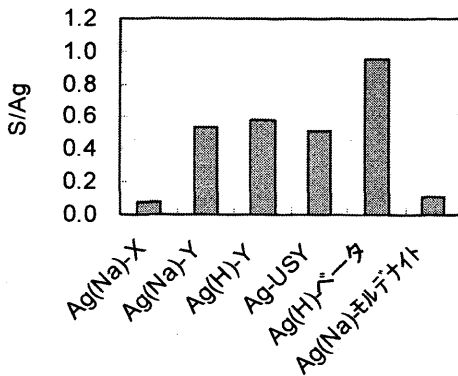


図4 各サンプルの銀含有量と硫黄吸着容量の比 (S/Ag)<sup>5)</sup>

型ゼオライトに銀イオンを導入したサンプルが最も優れた性能を示した。Na-Y型ゼオライトと同じFAU構造を有するNa-X型ゼオライトをベースに調製したサンプルの吸着容量はかなり小さかったので、脱硫剤としての性能はゼオライトの骨格構造だけでなく、化学組成やそれに伴うイオン交換サイトの分布、導入された銀イオンの状態等が影響していることが示唆された。各ゼオライトはそれぞれSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が異なるため、導入可能な銀量は異なる。そこで、銀含有量に対する硫黄吸着容量の関係 (S/Agモル比) を図4に示す<sup>5)</sup>。銀量に対する硫黄吸着容量の最も大きいのはH-ベータ型ゼオライトであり、次に大きいのがY型ゼオライト (Na-Y, H-Y, USYともほぼ同じ) であった。市販ゼオライトの中ではベータ型ゼオライトよりY型ゼオライトの方が交換性カチオン量が多く、より多くの銀イオンの導入が可能である。そこで、吸着容量の大きいNa-Y型ゼオライトをベース材料に用いて以下の検討を行った。

#### 4. Ag(Na)-Y型ゼオライトの脱硫性能

##### 4.1 都市ガスの脱硫

市販のNa-X型ゼオライトとAg(Na)-Y型ゼオライト (Na-Y型ゼオライトに銀イオン交換したサンプル) を用いて脱硫試験を行った時の硫黄吸着容量の水分濃度依存性を図5に示す<sup>5)</sup>。ガス中の水分濃度が低い場合はNa-X型ゼオライトの硫黄吸着容量は大きかったが、水分濃度の上昇と共に減少した。一方、Ag(Na)-Y型ゼオライトの場合にはどの条件でも硫黄吸着容量は大きく、水分濃度の影響はあまりなかった。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。銀含有量と硫黄吸着容量との関係を水分濃度1000 ppmの条件 (露点温度約-20℃) で測定した結果を図6に示す<sup>14)</sup>。銀含有量が増加するに従い硫黄吸着容量が増加することから銀含有量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。

試料調製後のAg(Na)-Y型ゼオライトは白色のサンプルであるが、吸着実験を行うと硫黄化合物の吸着した部分から徐々に着色し、白色→黄色→オレンジ色→茶色へと変化していった。ほぼ全体が着色した段階で出口ガスから微量のリーク硫黄が検出されたことから、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とがわかった。

##### 4.2 DMS, TBMの吸着

銀含有量の異なるAg(Na)-Y型ゼオライトサンプルについて、DMS 10 ppmまたはTBM 10 ppm (共に1000 ppmの水分を含む窒素希釈のガス) を用い

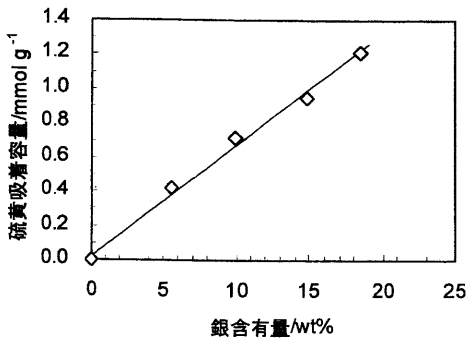


図6 Ag(Na)-Y型ゼオライトの銀含有量と硫黄吸着容量の関係<sup>14)</sup>

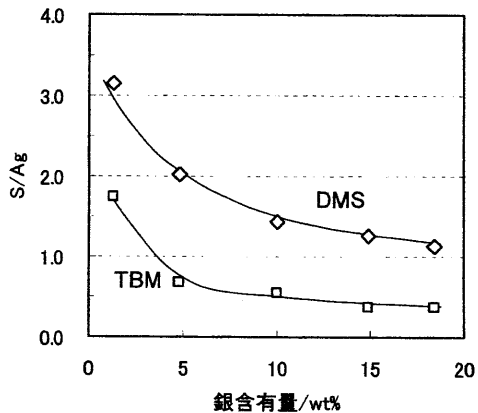


図8 DMS, TBM単独吸着におけるAg(Na)-Y型ゼオライト中の銀含有量とその硫黄吸着容量との比 (S/Ag) の関係<sup>14)</sup>

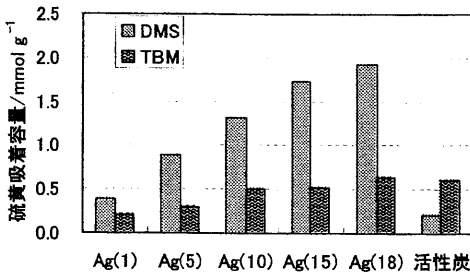


図7 DMS, TBM単独吸着におけるAg(Na)-Y型ゼオライト中の銀含有量と硫黄吸着容量の関係<sup>14)</sup>: ( )内は銀含有量 (wt%) を示す

て、各硫黄成分単独で吸着させる実験を行った。各成分に対する銀含有量と硫黄吸着容量の関係を図7に、銀含有量に対する硫黄吸着容量 (S/Agモル比) の関係を図8に示す<sup>14)</sup>。DMSの場合は銀含有量の増加とともに硫黄吸着容量は増加した。銀含有量の低い場合はS/Ag比は高く、銀含有量が多くなってもS/Ag比は1.0以上であった (図8)。DMSの場合は吸着試験後もサンプル色は白色のままであった。DMS吸着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、DMSは分子状で吸着していると推察された<sup>11)</sup>。これは赤外分光法を用いた解析からも支持されている<sup>15)</sup>。

一方、TBMの場合はAg含有量の増加による硫黄吸着容量の増加は僅かであり、銀量の多いサンプルではS/Ag比が0.5以下まで低下した (図8)。TBMの場合は吸着が進むにつれて白色→黄色→オレンジ色→茶色へと色相変化が観察された。従って、都市ガスでの硫黄吸着試験の際に見られた色相変化は

TBMの吸着に起因していると推定された。TBM吸着サンプルの昇温脱離試験を行ったところ、TBM分子状での脱離も見られたが、質量数から推測するとH<sub>2</sub>S (*m/e* = 34) やC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (*m/e* = 57) の発生に起因すると思われるピークも現れた。従って、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<sup>14)</sup>。

一般にDMSとTBMを比較すると、その性質からTBMは吸着し易く、DMSは吸着し難いと考えられる。上記と同様の実験を市販の都市ガス脱硫用活性炭 (NCC, 日本エンバイロケミカルズ社製) で行うと硫黄吸着容量はDMS < TBMであり、DMSの吸着容量の方が大幅に小さいことがわかる (図7)。Ag(Na)-Y型ゼオライトは難吸着性のDMSを強く吸着し、最終的にS/Ag > 1で吸着することができるので、ここまでは理想的な脱硫剤といえる。しかし、共存するTBMに対しては反応性が高すぎるため吸着だけでなく分解反応まで進み、最終的には硫化銀 (Ag<sub>2</sub>S) 様の生成物を形成していると推定された (詳細は後述)。従って、最終的にはS/Ag < 0.5に低下し、TBMの吸着容量はDMSの吸着容量の半分以下となった。実際に使用されている都市ガスではDMSとTBMを3:2 (モル比) で混合しており、図5のような高い吸着性能を示し実用上の問題はない。

### 4.3 再生処理

脱硫試験後の硫黄を吸着したサンプルの再生処理

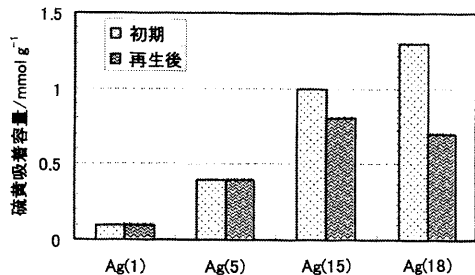


図9 Ag(Na)-Y型ゼオライトの初期及び再生処理後の硫黄吸着容量<sup>14)</sup>: ( )内は銀含有量 (wt%)を示す

方法の検討を行った。一度破過するまで吸着試験を行ったサンプルを空气中500℃で加熱処理を行い、再び同じ条件で吸着試験を行い硫黄吸着容量の測定を行った。銀含有量の異なるサンプルを用いて再生処理試験を行った結果を図9に示す<sup>14)</sup>。銀含有量の少ない場合(1 wt%, 5 wt%)は1回目と2回目の吸着容量に変化はなかったが、銀含有量の多い(18 wt%)サンプルの場合は吸着容量が半分程度まで低下した。銀含有量の多い(18 wt%)サンプルの場合、再生処理済サンプルのXRDパターンから硫酸銀の生成が確認されており、加熱処理により硫黄を完全に除去できなかったものと推定された。

## 5. 銀イオンとTBMの反応

Ag(Na)-Y型ゼオライト上での銀イオンとTBMとの反応機構を調べるため*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検討を行った<sup>16)</sup>。Ag(Na)-Y型ゼオライト、Na-Y型ゼオライト、シリカにTBM (500 ppm)を吸着させたときの*in-situ* IRスペクトルを図10に示す。Na-Y型ゼオライトとシリカの場合はTBMのS-H結合に起因する吸収ピークが2570 cm<sup>-1</sup>付近に観察され、TBMはほぼそのままの形で吸着されていることがわかる。一方、Ag(Na)-Y型ゼオライトの場合は硫化水素(H<sub>2</sub>S)吸着種のS-H結合に起因する吸収ピークが1310 cm<sup>-1</sup>及び2500 cm<sup>-1</sup>付近に観察され、さらにC=C結合に由来する吸収ピークが1640 cm<sup>-1</sup>付近に観測されたことから、TBMはAg(Na)-Y型ゼオライトに吸着された後に硫化水素とイソブテンに分解され吸着されていることが示唆された(図12a)<sup>16)</sup>。

Ag(Na)-Y型ゼオライトに高濃度のTBMを数分間吸着させた後、He気流中で表面吸着種に起因するピ

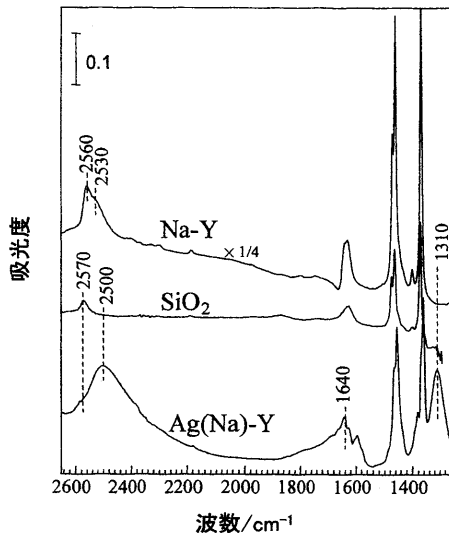


図10 *in-situ* IR法によるTBM吸着状態の違い<sup>16)</sup>

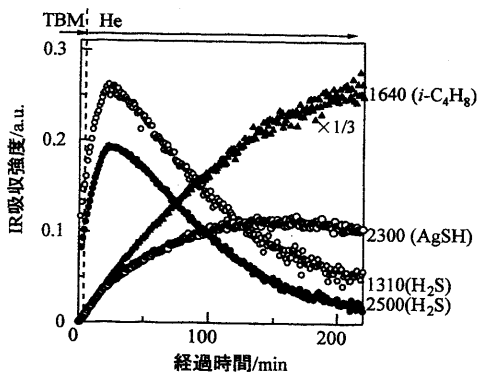


図11 Ag(Na)-Y上の吸着種に起因するIR吸収強度の変化<sup>16)</sup>

ークの強度の変化を計測したところ、図11に示すように時間の経過とともに増大や減少するピークのあることが確認された。先ず初期に生成した硫化水素吸着種に起因する吸収ピーク(1310 cm<sup>-1</sup>及び2500 cm<sup>-1</sup>付近)は次第に強度が低下し、それと入れ替わるようにAgSHのS-H結合に起因するとみられる吸収ピークが2300 cm<sup>-1</sup>付近に現れてきた。従って、TBMの分解により生成した硫化水素吸着種は、銀イオンと反応してAgSHを生成しているものと考えた。硫化水素吸着種がAgSHに変化していくとともにイソブテンに起因すると思われるC=C結合に由来する吸収ピークの強度が増すことから、イソブテンの吸着状態はAgSHの生成と共に変化し

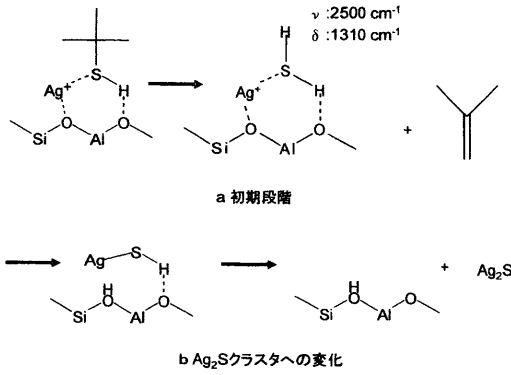


図12 銀イオンとTBMの反応機構の推定<sup>16)</sup>

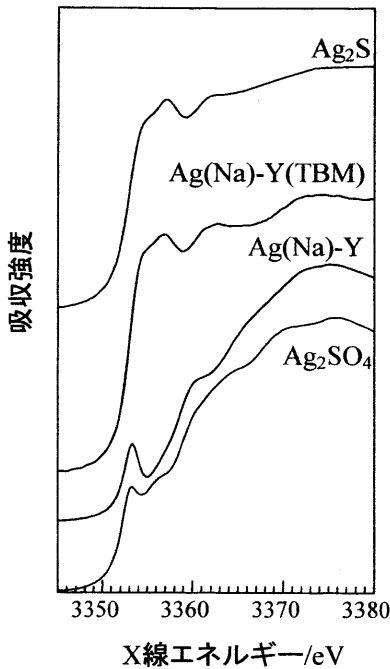


図13 Ag L<sub>III</sub>-edge XANES スペクトル<sup>16)</sup>

ていると思われる<sup>16)</sup>。イソブテンの吸着状態の変化に関してはさらに詳細な研究が必要と思われる。

吸着実験後のサンプルを取り出しX線吸収端分析(Ag L<sub>III</sub>-edge XANES)により銀の局所構造の分析を行った結果を図13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は図12bに示すように時間の経過とともに硫化銀クラスターに変化している

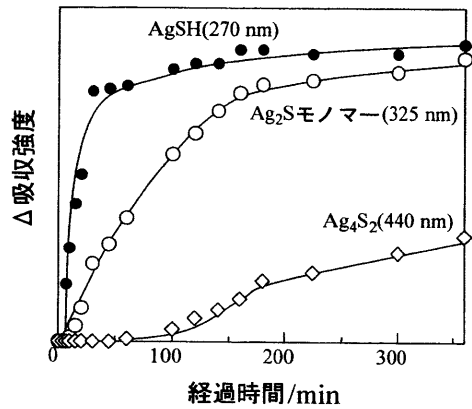


図14 TBM (500 ppm) 流通下のAg(Na)-YのUV-vis吸収強度の変化<sup>16)</sup>

ものと推定された。TBM流通下でのin-situ UV-vis測定を行ったところ(図14)、流通後速やかにAgSH種に帰属される吸収(270 nm)が現れ、6分後に硫化銀モノマー(325 nm)の吸収が現れた。その後、50分の誘導期を経てAg<sub>4</sub>S<sub>2</sub>(440 nm)の吸収が徐々に増加した。銀イオン交換ゼオライトは硫化水素との反応においても室温で硫化銀クラスターを生成し、そのクラスターサイズの増加に伴い吸収波長が長波長側にシフトするという報告がある<sup>17)</sup>。従って、銀イオン交換ゼオライトはTBMとの反応において最終的には硫化銀モノマー及びそのクラスターを生成し、そのサイズや量よりのサンプルの色が変化したものといえる<sup>16)</sup>。

### 6. まとめ

銀イオン交換ゼオライトは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可能な材料であることがわかった。都市ガスに含まれる硫黄成分(DMS, TBM)を露点-20℃程度の条件下でも常温で効率よく吸着除去できる性能を有し、さらに硫黄の吸着が進むにつれて着色する性質を有していることから視覚的に寿命を判断することができる材料であることがわかった。このような研究開発の成果が家庭用燃料電池システムの導入を促進し、さらには再生可能な社会の実現に向けた技術として少しでも社会に貢献できればと期待している。

## 謝 辞

本解説は筆者の1人が東京ガス株式会社に在籍時に実施した研究成果を中心にまとめたものであり、関係者に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 小池俊一, 水素エネルギーシステム, **30**, 2 (2005); 中島 浩, 澤田雄治, 越智雅人, 水素エネルギーシステム, **30**, 6 (2005).
- 2) R. Farrauto, S. Hwang, L. Shore, W. Ruttinger, J. Lampert, T. Giroux, Y. Liu, and O. Ilinich, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 1 (2003).
- 3) J. R. Rostrup-Nielsen, in J. N. Anderson, M. Boudan eds., "Catalysis Science and Technology", Springer-Verlag, Berlin, Vol.5, p.95 (1984).
- 4) 藤木広志, 小林裕司, 里川重夫, 燃料電池, **1**, 42 (2001).
- 5) S. Satokawa, Y. Kobayashi, and H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 399 (2003).
- 6) 竹林忠夫, "ゼオライトの科学と応用", 富永博夫編, 講談社, p.166 (1987).
- 7) C. L. Garcia and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, **95**, 10729 (1991); C. L. Garcia and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2230 (1992); C. L. Garcia and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2669 (1992).
- 8) S. Y. Yu, J. Garcia-Martinez, W. Li, G. D. Meitzner, and E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1241 (2002); A. Chica, K. Strohmaier, and E. Iglesia, *Langmuir*, **20**, 10982 (2004).
- 9) M. Bülow and A. Miche, in M.D. Levan ed., "Fundamentals of adsorption", Kluwer Academic Publishers, Boston, p.131 (1996).
- 10) A. Takahashi, F. H. Yang, and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 2487 (2002); A. J. Hernández-Maldonado and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 123 (2003).
- 11) 笠岡成光, 笹岡英司, 船原 満, 浅野邦芳, 日本化学会誌, **12**, 1945 (1981).
- 12) H. Futami and Y. Hashizume, "Proc. 1989 International Gas Research Conference", p.1592 (1990).
- 13) H. Wakita, Y. Tachibana, and M. Hosaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **46**, 237 (2001).
- 14) S. Satokawa, Y. Kobayashi, and H. Fujiki, *Appl. Catal. B*, **56**, 51 (2005).
- 15) 高橋洋平, Lee Byongjin, 寺村謙太郎, 久保田純, 野村淳子, 堂免一成, 第98回触媒討論会A予稿集, 3J16 (2006).
- 16) K. Shimizu, N. Kobayashi, A. Satsuma, T. Kojima, and S. Satokawa, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22570 (2006).
- 17) D. Brühwiler, C. Leiggenger, S. Glaus, and G. Calzaferrri, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3770 (2002).

## Adsorptive Removal of Organic Sulfur Compounds in City Gas at Ambient Temperature using Silver Ion-Exchanged Zeolites

Shigeo Satokawa\*, Ken-ichi Shimizu\*\*, and Atsushi Satsuma\*\*

\*Department Materials and Life Science, Faculty of Science and Technology, Seikei University,

\*\* Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University

Adsorptive removal of dimethylsulfide (DMS) and *t*-butylmercaptan (TBM) in city gas was carried out efficiently by using silver ion-exchanged Y zeolites (Ag(Na)-Y) in the presence of water vapor at room temperature and normal pressure. The sulfur adsorption capacity 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 (Ag<sub>2</sub>S) 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