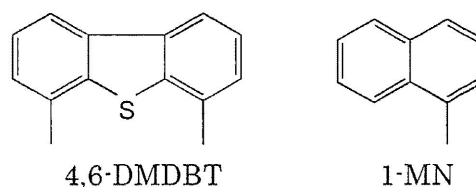


燃料電池は、水素等の燃焼反応を電気化学的に行うことにより、反応時の自由エネルギー変化分を電気エネルギーに変換するものである。これは、高効率なので省エネルギーに期待できると同時に、発電に伴う熱を利用する熱電併給システムとしても有意義である。しかし、一般には燃料に水素が用いられるので、利用にあたってその運搬や貯蔵が問題となる。そこで、水素の供給源として、炭化水素の水蒸気改質により必要に応じて合成する方法が現実的である。われわれはその水素源に運搬が容易な灯油を想定しているが、混入している硫黄化合物が改質触媒毒となり改質触媒を不活性化させるので、改質反応器に原料を送る前にじゅうぶんな脱硫操作が必要になる。石油中にはさまざまな有機硫黄化合物が含まれており、特に高沸点留分として得られる灯油中では硫黄化合物の構造も複雑かつ分離困難なものとなっている。特にアルキル置換したジベンゾチオフェン類は、従来法ではほとんど脱硫できない。そこで、求めるオーダーまでの深度脱硫を達成するための課題として、これらの除去が挙げられる。本報は、特に吸着法に着目し、種々の吸着剤による硫黄化合物の除去の有効性を検討したものである。なお実際の灯油は、パラフィンと有機硫黄化合物のみの単純な系ではなく、無視しえない割合の芳香族炭化水素等が含まれ、吸着が競争的なものになる。本研究では、とりわけ除去困難とされている4,6-ジメチルジベンゾチオフェン(4,6-DMDBT)と芳香族炭化水素の1-メチルナフタレン(1-MN)を混入したパラフィン系での脱硫試験を行い、硫黄化合物の吸着除去法の有用性について検討した。



[実験]

種々の吸着剤 0.2g をガラス管に充填して400°C、30 分間処理後、素早く密栓し、室温まで冷却した。所定濃度の 4,6-DMDBT(Aldrich 社製)と 1-MN(和光純薬工業(株)試薬特級)を溶解した n-ヘプタン(関東化学(株)試薬特級)あるいは n-ドデカン(和光純薬工業(株)試薬特級)を、マイクロフィーダーを用いて1.75ml/h で管に供給し、出口の液組成を高速液体クロマトグラフで分析した(図1)。なお、このとき LHSV = 2~4h⁻¹であった。

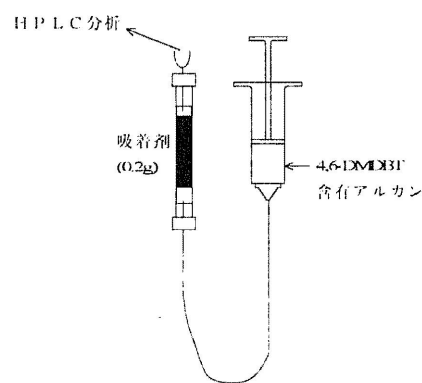


図1 吸着試験方法

[結果と考察]

(吸着剤の種類～活性炭を選択するまでの経緯)

種々の吸着剤で、4,6-DMDBT, 1-MN それぞれの吸着能および、4,6-DMDBT 吸着破過点における両者の吸着比を調べた結果を、表 1 にまとめた。活性炭は、吸着能、4,6-DMDBT に対する選択吸着性ともに Y 型ゼオライトよりも優れた特性を示した。そこで、以降は活性炭について実験を行った。また、活性炭を低濃度の種々に薬品で処理して同様の試験を行ったところ、吸着選択性が大きく変化した。しかし、吸着能は元の活性炭の種類により大きな差が認められたが、薬品処理による変化は小さかった。

(活性炭表面の化学的性質の影響)

活性炭表面には、酸性および塩基性のさまざまな官能基が存在する。これらが及ぼす吸着への影響を調査するため、活性炭表面の酸/塩基量を Boehm¹⁾法により定量した。なお、測定は活性炭の灰分を除去しない状態で行った。その結果を、4,6-DMDBT 吸着選択性について昇順に表 2a に示す。市販の活性炭については、塩基濃度の減少に伴い、吸着の選択性が増加した。同時に、Na₂CO₃ で中和できる程度の強さの酸点が多いほど、4,6-DMDBT 吸着選択性が向上している。これは、酸と硫黄原子上の不対電子との相互作用が吸着に関与するためと考えられる。この結果から、表面の酸性を増加させれば良好な硫黄吸着能が得られるものと考え、活性炭表面を酸あるいは塩基で処理したところ、吸着選択性と

表 1 各種吸着剤の 4,6-DMDBT, 1-MN 吸着量

吸着剤	破過時間 ^a	吸着量 ^b		4,6-DMDBT /1-MN [mol/mol]
		4,6-DMDBT [mmol/g]	1-MN [nmol/g]	
活性炭 1	16	1.19	0.08	14.2
活性炭 1 (前処理なし)	12	0.90	0.34	2.6
Cu(0.25)/活性炭 1	9	0.67	0.31	2.2
Ag(2)/活性炭 1	15	1.12	0.20	5.5
HCl(0.2)/活性炭 1	13	0.97	0.37	2.6
HCl(2)/活性炭 1	16	1.19	0.34	3.5
HNO ₃ (2)/活性炭 1	16	1.19	0.14	8.5
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (2)/活性炭 1	16	1.19	0.20	5.8
H ₂ O ₂ (2)/活性炭 1	16	1.12	0.20	5.5
珪酸 Na(2)/活性炭 1	19	1.42	0.14	9.9
珪酸 Na(2)/活性炭 1 ^c	16	1.19	0.17	7.0
活性炭 2	7	0.52	trace	∞
活性炭 3	9	0.67	0.31	2.2
活性炭 4	11	0.82	trace	∞
NaY(1-MN なしで測定)	16	1.19	—	—
NaY	6	0.45	0.45	1.0
KY	2.5	0.19	0.19	1.0
ZnY	2.5	0.19	0.19	1.0

薬品担持活性炭は含浸法で調製した。吸着剤の()内数字は処理薬品の濃度 [mol/l] を示す

a 吸着飽和により出口の 4,6-DMDBT 濃度が急に増えるまでの時間。硫黄濃度 10ppm に達するまでの時間とした

b 破過時間における総吸着量 c 700℃処理済(N₂雰囲気下)

吸着剤 : 0.2g / 4,6-DMDBT 含量 : 8.53mmol/l (S 400ppm 相当) 1-MN 含量 : 8.53mmol/l 溶媒 : n-ヘフタン

表 2 活性炭の物性と 4,6-DMDBT 吸着能の関係

表 2a 市販活性炭の諸性質と 4,6-DMDBT 吸着能の関係

活性炭	合成法		構造		化学的性質・[meq/g]										吸着実験結果					
	原料	賦活方法	精製方法	比表面積 [m ² /g]	平均 細孔径 [nm]	φ 1.2nm 以下の 細孔容積 [ml/g]	① NaHCO ₃	②	① — ①	②	③	③ — ②	④	④ — ③	⑤ NaOEt	Na, Mg, K, Ca 由来 の 塩基濃度	Na, Mg, K, Ca 由来 に由来 しない 塩基濃度	強熱残分 [%]	破過時間 [h] ^b	破過時間 [h] ^c
活性炭 5	石炭	水蒸気賦活	未精製	1,295	1.98	0.1702	0.00	0.13	0.13	0.59	0.72	0.04	0.77	0.95	0.442	0.51	8.4	3	0.0073	
活性炭 6	ヤシ殻	水蒸気賦活	塩酸-水*	1,642	1.87	0.3149	0.05	0.28	0.33	1.03	1.36	-0.08	1.28	0.42	0.048	0.37	0.6	14	0.0081	
活性炭 7	ヤシ殻	水蒸気賦活	水洗	1,055	1.80	0.3196	0.05	0.27	0.32	0.71	1.03	0.00	1.03	0.30	0.079	0.23	0.8	12	0.0122	
活性炭 8	木粉	水蒸気賦活	塩酸-水	1,088	2.33	0.2809	0.00	0.41	0.41	1.07	1.48	-0.12	1.36	0.24	0.015	0.23	2.1	12	0.0166	
活性炭 9	木粉	薬品賦活	塩酸-水	1,408	3.58	0.0857	0.55	0.07	0.61	0.89	1.50	0.20	1.70	0.16	0.026	0.14	0.5	9	0.0176	
活性炭 1	木粉	水蒸気賦活	塩酸-水	1,440	2.31	0.3363	0.34	0.51	0.85	0.39	1.24	-0.23	1.00	0.27			0.4	10	0.0221	

表 2b 薬品処理活性炭の諸性質と 4,6-DMDBT 吸着能の関係

活性炭	合成法		構造		化学的性質・[meq/g]										吸着実験結果											
	原料	賦活方法	精製方法	比表面積 [m ² /g]	平均 細孔径 [nm]	φ 1.2nm 以下の 細孔容積 [ml/g]	① NaHCO ₃	②	① — ①	②	③	③ — ②	④	④ — ③	⑤ NaOEt	Na, Mg, K, Ca 由来 の 塩基濃度	Na, Mg, K, Ca 由来 に由来 しない 塩基濃度	強熱残分 [%]	破過時間 [h] ^b	破過時間 [h] ^c	4,6-DMDBT T/1-MN ^d [mol/mol]					
未焼成 活性炭 1	木粉	水蒸気賦活	塩酸-水	1,440	2.31	0.3363	0.33	0.05	0.38	0.66	1.05	-0.16	0.89	0.34	0.34	0.34	0.34		12	12	2.6					
(参考) 活性炭 4	(不明)	薬品賦活	(不明)	約 1500	1.9		0.54	0.66	1.20	0.34	1.54	0.18	1.72	0.08						11	11	∞				
							0.33	0.39	0.96	0.53	1.49	0.03	1.52	0.28									16	16	3.5	
							0.17	0.33	0.50	0.74	1.24	0.07	1.31	0.38										19	19	9.9
							0.34	0.51	0.85	0.39	1.24	-0.23	1.00	0.27										16	16	14.2

a : ①NaHCO₃, ②NaOH, ③NaOH, ④NaOEt 水溶液中で中和された表面酸濃度、⑤HCl 水溶液中で中和された表面塩基濃度
 b : 4,6-DMDBT 8.53mmol/l, 1-MN 8.53mmol/l n-ヘプタン溶媒 (塩基分 : 400ppm, 1-MN 等モル量) LV = 1.75 ml/h, LHSV ≒ 2 h⁻¹
 c : 4,6-DMDBT 0.853mmol/l, 1-MN 255.9 mmol/l n-ヘプタン溶媒 (塩基分 : 40ppm, 1-MN 300 倍モル量) LV = 1.75 ml/h, LHSV ≒ 2 h⁻¹
 d : 破過点における値。表 a と b とでは、元の 4,6-DMDBT と 1-MN の割合が異なっているため、直接比較できない点に注意
 e : 塩酸で洗浄後、水洗
 f : HCl は 2mol/l 塩酸水溶液で処理、メタ珪酸ナトリウム水溶液で処理。それぞれ活性炭 1g に対し、溶液 25ml で調整
 特に注意が無い限り、活性炭は空气中で 400°C、30 分間処理した

表3 各種炭化水素での破過時間と吸着能

1-MN/4,6-DMDBT [mol/mol]	炭化水素	破過時間* [h]	4,6-DMDBT 吸着量** [mmol/g]
100	n-ヘプタン	23	0.17
	n-ドデカン	17	0.13
1,000	n-ヘプタン	4	0.0030
	n-ドデカン	3.5	0.0026

*0.02mmol/l 濃度をもって 破過とみなした **破過点までの吸着量

表面の酸/塩基量とは相関が認められなかった(表2b)。これは、吸着は単純な酸濃度には起因せず、本来の活性炭に付いている酸性官能基が関与していることを示唆している。

しかし、破過時間(硫黄吸着総量に相当)は、これら化学的性質と関連がみられず、むしろ構造に関わる物理的な性質が大きな寄与をなしているものと考えられる。たとえば“活性炭5”では他のものと比べて極端に吸着能が低いが、これは原料や精製法が他と異なるための構造の差異によるものと考えられる。同様に、“活性炭9”は木炭由来では比較的破過時間が短い、これは賦活法が異なるために、吸着に関与すると考えられるマイクロ孔容積が小さいことに由来しているであろう。以上の点から、吸着能は、活性炭の原料と製造工程に依存しているものと推察される。

(パラフィン炭素鎖の影響)

実際の灯油は、分子中の炭素数C=12~15程度であるので、吸着挙動はn-ヘプタン(C=7)の場合に比べるとn-ドデカン(C=12)のそれに比較的近いものとなると推察される。そこで、溶媒のパラフィンの種類を変化させた場合の吸着

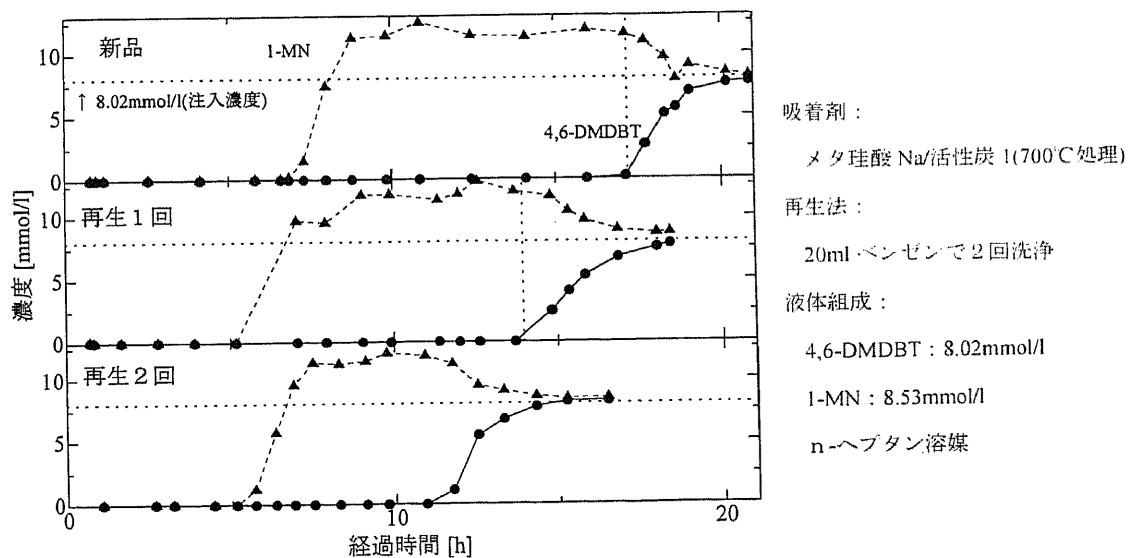


図2 吸着剤のリサイクルによる吸着挙動変化

特性を調べた結果を表 3 に示す。パラフィンの種類により活性炭側に分配する 4,6-DMDBT の割合が変化することがわかった。溶媒が n-ヘプタンの場合と比べると n-ドデカンでは 4,6-DMDBT の吸着破過が早い。

(吸着剤のリサイクル)

吸着剤の再利用の可否を検討するために、飽和量まで吸着させた後有機溶媒で洗浄した活性炭で再度吸着試験を行った結果を図 2 に示す。吸着した 4,6-DMDBT は洗浄によりかなりの割合が脱離するので、吸着の大部分は可逆的なもので、物理吸着であると考えられる。活性炭は再生後に吸着能が減じるものの、繰り返し使用可能であった。

[まとめ]

- ① 活性炭は良好な硫黄化合物吸着剤である
- ② 活性炭の 4,6-DMDBT 吸着能は、原料と製造過程に依存する
- ③ 活性炭の 4,6-DMDBT/1-MN 吸着比は、表面の酸性化学種濃度に依存する
(ただし、酸性化学種のどれかが有効というわけではない)
- ④ 活性炭吸着剤は再利用可能であった

本実験は、(株)コロナの援助のもと「燃料電池を用いた電力、熱供給システムの試作ならびに基本設計研究」の一環として行われました(委任経理寄附金番号 250315)。また、本実験のために活性炭を提供していただいた武田薬品工業(株)、二村化学工業(株)に謝意を表します。

[参考文献]

1. Boehm, H. P., in *Advances in Catalysis*, Vol.16, ed. D. D. Eley, H. Pines and P. B. Weisz, Academic Press, New York, 1966