

天然ガスに含まれる硫黄化合物の  
分解触媒に関する研究

Study on the catalytic decomposition  
of sulfur compounds in the natural gas

成蹊大学大学院 理工学研究科 理工学専攻 物質生命コース

向山 昂



## 目 次

本論文の概要	1
第 1 部 序論	
1-1 はじめに	4
1-2 燃料電池	5
1-3 都市ガスからの水素製造法	7
1-4 脱硫方法	8
1-4-1 水素化脱硫法	
1-4-2 吸着脱硫法	
1-5 本研究の目的	10
1-5-1 直接分解脱硫プロセス開発の意義	
1-5-2 対象物質及び反応条件の検討	
1-5-3 触媒の選定	
第 2 部 ゼオライトを用いた <i>tert</i> -ブタンチオール <sup>1</sup> の直接分解	
2-1 緒言	26
2-2 実験方法	26
2-2-1 触媒	
2-2-2 活性試験	
2-2-3 分析	
2-3 結果と考察	28
2-3-1 25-150°C での <i>tert</i> -ブタンチオール分解	
2-3-2 <i>tert</i> -ブタンチオール分解の反応経路	
2-3-3 ゼオライトの骨格構造の影響	
2-3-4 Si/Al と反応安定性の関係	
2-3-5 固体炭素生成物の生成	

2-3-6 反応安定性と固体炭素生成物の関係	
2-4 結言	33
<b>第3部 金属酸化物を用いたメタンチオール</b>	
<b>直接分解</b>	
3-1 緒言	46
3-2 実験方法	46
3-2-1 触媒	
3-2-2 活性試験	
3-2-3 分析	
3-3 結果	48
3-3-1 触媒	
3-3-2 300°Cでのメタンチオール分解反応挙動	
3-3-3 500°Cでのメタンチオール分解反応挙動	
3-3-4 TiO <sub>2</sub> を用いたメタンチオール分解の温度依存性	
3-3-5 TiO <sub>2</sub> を用いた活性点の検討	
3-3-6 TiO <sub>2</sub> を用いた長時間試験	
3-3-7 TiO <sub>2</sub> 上の固体生成物の分析	
3-4 考察	53
3-4-1 低温での反応	
3-4-2 高温での反応	
3-5 結言	55
<b>第4部 ニッケル系触媒を用いたジメチルスルフィド</b>	
<b>直接分解</b>	
4-1 緒言	70
4-2 実験方法	71
4-2-1 触媒	
4-2-2 活性試験	
4-2-3 分析	

4-3 結果と考察	72
4-3-1 金属酸化物触媒を用いた分解反応挙動	
4-3-2 担持金属酸化物触媒の検討	
4-3-3 NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒を用いた活性種の検討	
4-3-4 長時間試験	
4-3-5 反応式の検討	
4-4 結言	78
<b>第5部 硫化カルボニルの分解触媒の調査</b>	
5-1 緒言	90
5-2 硫化カルボニル加水分解の触媒	91
5-2-1 金属酸化物	
5-2-2 活性炭	
5-2-3 その他の触媒	
5-2-4 担持触媒	
5-3 反応速度論	93
5-3-1 反応次数	
5-3-2 水添加量の影響	
5-4 反応機構	95
5-5 燃料電池発電システム用の水素製造プロセスへの適用可能性	96
5-6 硫化カルボニル加水分解反応の実験的検証	96
5-7 結言	97
<b>第6部 結論</b>	104
<b>研究業績</b>	106
<b>謝辞</b>	110

## 本論文の概要

本論文は 6 部で構成している。第 1 部は序論、第 2 部はゼオライトを用いた *tert*-ブタンチオール の直接分解、第 3 部は金属酸化物を用いたメタンチオール の直接分解、第 4 部はニッケル系触媒を用いたジメチルスルフィドの直接分解、第 5 部は硫化カルボニルの分解触媒の調査、第 6 部は結論となっている。

第 1 部の序論はエネルギーの多様化に伴う天然ガスの利用法のひとつである分散型の定置用小型燃料電池システムについて言及し、脱硫の必要性及び脱硫方法について述べている。また、既存の水素製造プロセスの脱硫法に替わる新たなプロセスを提案し、想定される硫黄化合物濃度や作動温度から実験条件の検討を行った。

第 2 部のゼオライトを用いた *tert*-ブタンチオール の直接分解では、日本国内の都市ガスにも付臭剤として添加されている *tert*-ブタンチオール を対象にし、ゼオライトを用いて硫化水素への分解を行った。*tert*-ブタンチオール の分解に活性を有するゼオライトの性質を特定し、ゼオライトの酸点が分解に寄与することを明らかにした。しかしながら、反応中に副生するイソブテンを介してゼオライト上に固体の炭素生成物が蓄積し、活性低下を引き起こすことがわかった。触媒の劣化速度はゼオライトの酸量に依存し、酸量の増加に伴って劣化速度は上昇した。これらの結果から *tert*-ブタンチオール の分解反応はゼオライトの外表面及び細孔内の両方で起こるが、細孔内では拡散の影響を受けて固体の炭素生成物が蓄積する可能性が高いことを推測した。そこで、十分に反応速度が速い高温条件で分解を行ったところ、外表面の活性点のみの反応でも見かけの *tert*-ブタンチオール 転化率は低下せず、長時間の活性の維持が可能であることを見出した。

第 3 部では金属酸化物を用いたメタンチオール の直接分解について検討した。金属酸化物を触媒に用いてメタンチオール を硫化水素に分解することができた。また、TiO<sub>2</sub> 触媒を用いて活性試験を行ったところ、反応温度 500°C では硫化水素とメタンを生成し、長時間試験では活性の低下が確認された。長時間試験の使用後触媒からは炭素が検出され、活性低下の原因であることがわかった。一方、300°C ではメタンチオール から硫化水素とジメチルスルフィドが生成する不均化反応が支配的に起こり、活性は長時間維持し続けた。これらのことからメタンチオール の分解反応は温度に依存して 2 種類の反応経路が存在することを明らかにした。

第 4 部ではニッケル系触媒を用いたジメチルスルフィドの直接分解について検討した。反応温度 500°C のような高温条件では金属酸化物触媒を用いてジメ

チルスルフィドを硫化水素とメタンに分解することができた。しかし、ジメチルスルフィドは難分解性のため、金属酸化物触媒の活性は低く、低温では反応性が低かった。そこでニッケルを担持した  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を用いたところ、高い活性を示し、 $350^\circ\text{C}$  でジメチルスルフィドを完全に分解することができた。ジメチルスルフィドの分解活性はニッケルの担持量の増加に伴い向上したことからニッケルが活性を有していることがわかった。また、反応時間の経過に伴い分解活性は向上したことに加え、使用後触媒が硫化物の  $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  に変化していたことから、硫化ニッケルがより高活性な活性種であることを明らかにした。さらに、硫化された  $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いたジメチルスルフィド分解では分解生成物としてエチレンが生成されたことから、触媒上に炭素生成物の蓄積を伴わない反応を起こす活性点があることが示唆された。

第 5 部は硫化カルボニルの分解触媒について調査した。硫化カルボニルは加水分解により、硫化水素と二酸化炭素に分解されることは古くから研究されており、広く知られている。そこで、本論文では硫化カルボニルの加水分解用の触媒について調査研究を行い、燃料電池用水素製造プロセスの脱硫法に適した条件および触媒について検討した。その結果、安価な金属酸化物でも高い分解活性を有していることがわかり、触媒表面の水酸基の存在が活性に寄与していることを確認した。また、水の添加量が過剰だと硫化カルボニルの触媒表面への解離吸着と競合し、活性が低下することがわかった。

第 6 部では結論として、本研究で得られた成果をまとめた。硫黄化合物の新たな除去方法により燃料電池発電システム用の水素製造プロセスの簡略化やコストダウンの可能性を示した。



## 第 1 部

### 序論

#### 1-1 はじめに

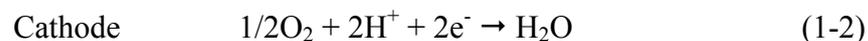
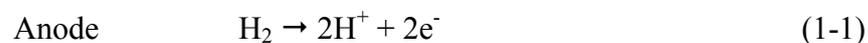
イギリスを筆頭に世界中で 18 世紀半ばから 19 世紀にかけて産業革命が起こり、人類の技術力や経済力は格段に上昇した。技術力や生活水準の向上に伴い、電力は人々の生活において必要不可欠のものとなったが、これは同時に化石燃料への依存を高め、地球温暖化問題を引き起こした。その対策のひとつとして、原子力によるクリーンな発電方法がある。原子力発電では安定して大容量の発電量を確保することができる。しかし、2011 年の東日本大震災以降、原子力発電所の事故や放射性廃棄物による汚染のリスクを懸念する動きが活発化し、原子力や火力に替わる新たな発電方法が求められている。一方、二酸化炭素排出量削減のために太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの利用も注目されている。しかし、再生可能エネルギーによる発電はコストが高いことに加え、安定供給が困難であるという問題も同時に抱えている。また、再生可能エネルギーによる発電は必要な電力量を得るために、発電システムを設置する広大な敷地が必要だが、騒音や景観を損ねるといった理由から土地の確保が困難であるという問題もある。バイオマス由来の燃料の利用やこれを用いた発電方法も検討が行われているが、他の再生可能エネルギー同様に自然由来原料に特有である高いコスト及び供給量の不安定さが問題となっている。

近年、エネルギーの多様化の観点から化石燃料の効率的な利用法が注目されている。特に天然ガスは石油や石炭に比べ、二酸化炭素排出量が少ないことから、その利用が日本を含む世界中で注目されている。Table 1-1 に石炭、石油、及び天然ガスの二酸化炭素排出原単位を示す<sup>[1]</sup>。発熱量 1 GJ あたりで比較すると天然ガスの二酸化炭素排出量は 49.5 kg である。この量は石油(68.6 kg)および石炭(89.8 kg)と比べてそれぞれ約 72%と約 55%であり、はるかに低い数値であることがわかる。このことから、新設される火力発電所では天然ガス燃料を積極的に導入している。また、さらなる二酸化炭素排出量対策やエネルギーの高効率な利用法として、天然ガスを利用した分散型電源である家庭用小型燃料電池システムの普及が期待されている。既存の集中型発電システムでは大規模な発電所等で発電し、その後、送電線により家庭や事業所等に送電している。発電時に利用した熱エネルギーは需要先までの輸送が困難なため、その場で廃棄される。加えて、送電によるロスも生じ、投入した化学エネルギー量に対して家庭に届く電気エネルギーは 40%程度となる。一方、分散型発電システムでは家

庭などの電気需要のある場所まで都市ガスとして燃料のまま輸送して発電を行う。分散型発電システムでは排熱の利用が可能であることに加え、送電距離が短いと送電ロスも非常に少なく、エネルギー利用効率は80%程度まで達する<sup>[2]</sup>。これを家庭に導入し、最大限有効活用できると1次エネルギー消費量を25-30%削減でき、これを二酸化炭素排出量に換算すると30-45%の低減になるという試算も報告されている<sup>[3-4]</sup>。また、これまで分散型発電システムは省エネルギーのために普及促進するべきと考えられていたが、2011年の東日本大震災以降はエネルギー源の安定供給の観点からも注目されている。これらのことから家庭用小型燃料電池発電システムは広く注目されるようになった。

## 1-2 燃料電池

燃料電池は燃料と酸化剤から電気と熱エネルギーを作り出すコージェネレーションを行うことができるシステムとして知られている。Fig. 1-1に燃料電池の構造と発電の機構を示す。水素を燃料として使用する場合、カソードに酸素を、アノードに水素を供給して発電を行う。まず、アノードではEq. 1-1の反応により水素がプロトンと電子に解離される。電子は電極を介して外部回路を通るが、プロトンは電解質を介し、カソードに移動する。カソードでは電解質を通過したプロトンによってEq. 1-2のように水を生成する<sup>[5]</sup>。

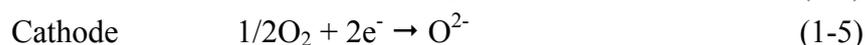


このときの水の生成反応のエネルギー変化をFig. 1-2に示す。この反応は自発的に進み、外部にエネルギーを放出する発熱反応である。このときのエンタルピー変化( $\Delta H^\circ$ )は自由エネルギー( $\Delta G^\circ$ )と熱( $T\Delta S^\circ$ )に分けられる。燃料電池発電システム(電気化学システム)では、この $\Delta G^\circ$ を電気エネルギーとして取り出すことができる。従って、得られるエネルギーの大部分を電気エネルギーとして利用可能である。このように燃料電池発電システムは化学エネルギーの変化を直接、電気エネルギーに変換するため、非常に高効率なエネルギー変換システムとなる。また、理論発電効率が低温で高いことも利点として挙げられる。燃料の酸化反応は発熱反応であることから、理論的には燃料電池発電システムは低温で作動させる方が高い変換効率が得られる。このことがカルノー効率で制限される熱機関とは大きく異なる点である。ただし、実際は反応速度や材料の劣化も考慮され、作動温度が決定される。また、小型でも効率の低下が小さいことも特徴である。燃料電池発電システムなどの電気化学反応装置は大型化してもスケールメリットが小さい代わりに、小型化した際の効率の低下も少ない<sup>[6]</sup>。これ

らのことが高効率な分散型発電システムとしての利用を可能にしている。近年は分散型電源である家庭用の小型燃料電池システムが注目を集めており、商用化も行われている。

燃料電池は電解質の種類、作動温度、燃料の種類等により分類されている。Table 1-2 に一般的な燃料電池の種類を示す<sup>[7]</sup>。アルカリ形燃料電池(Alkali Fuel Cell: AFC)は電解質に水酸化カリウム水溶液を用いる。作動温度は 200°C 以下と比較的低いが、酸素や二酸化炭素により電解質が被毒される。固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は作動温度が 100°C 以下と低く、電解質が固体のため、扱いやすいという利点がある。しかし、一酸化炭素が微量でも混在すると電極が劣化するため、改質ガス中の一酸化炭素濃度を十分に低減させる必要がある。リン酸形燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC)は 200°C 程度で運転可能だが、電解質による電極腐食の可能性があり、コストの上昇につながる。熔融炭酸塩形燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC)は作動温度が約 650°C であることから頻繁な起動停止が困難である。しかし、水素に加え、一酸化炭素も燃料として利用可能なため改質プロセスの簡易化を行うことができる。固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は 700-1000°C 程度の高温で運転される。また、一酸化炭素を除去する必要もなく、高い効率で発電が可能である。しかし、作動温度が高いために頻繁な起動停止への対応は難しい。

このように、それぞれの燃料電池には電解質の違いや作動条件によるメリット、デメリットがある。2009 年から商品化されている家庭用小型燃料電池システムにはメンテナンス性や運転温度が低いという点から固体高分子形燃料電池が採用されている。また、2011 年には固体酸化物形燃料電池も商用化された。この燃料電池は最大発電効率が高い特徴がある。固体高分子形燃料電池の発電効率は 35%(低位発熱量基準、2011 年、JX)であるのに対し、固体酸化物形燃料電池では 45%(低位発熱量基準、2011 年、JX)である。これは固体酸化物形燃料電池のセルスタックの作動温度が高いことに起因している。固体酸化物形燃料電池では水素に加え、一酸化炭素などの還元ガスが利用でき、Eq. 1-3、Eq. 1-4、Eq. 1-5 に従って反応が起きる。

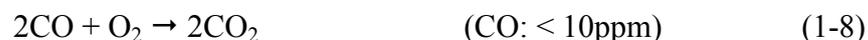
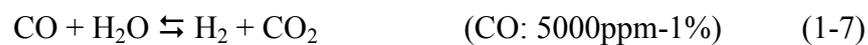


一般的に都市ガスの水蒸気改質反応には 700°C 程度の熱が必要になる。固体高分子形燃料電池では作動温度が低いため、セルスタックの排熱が利用できない。そこで、未利用の改質ガス(オフガス)と原料の都市ガスを混合燃焼させ、水蒸気

改質反応の反応温度を保っている。一方、固体酸化物形燃料電池ではセルスタックの近くに改質器を設置している。上記したように固体酸化物形燃料電池は作動温度が高いことから、セルスタックの排熱を利用し、不足するようであればオフガスを燃料させ、改質反応の反応温度を確保している。このように同じ電力を得るために必要な原料量が固体酸化物形燃料電池は少なく済むことから発電効率が高くなる<sup>[8]</sup>。

### 1-3 都市ガスからの水素製造法

固体高分子形燃料電池用の水素製造プロセスを Fig. 1-3 に示す。水素は Eq. 1-6 に示す都市ガスの水蒸気改質反応により得る。Eq. 1-6 の反応後、約 10%の一酸化炭素が改質ガス中に存在している。固体高分子形燃料電池の場合は一酸化炭素による電極の被毒を避けるため、水蒸気改質反応後に Eq. 1-7 に示す CO 変成反応及び Eq. 1-8 に示す CO 選択酸化反応を行い、一酸化炭素濃度を 10ppm 以下まで減少させる。ちなみに、固体酸化物形燃料電池の場合は一酸化炭素を発電に使用するため、これらの一酸化炭素除去プロセスは省略することができる。



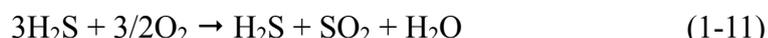
都市ガスの原料である天然ガスは無色、無臭の気体であるため、日本国内の都市ガスには漏洩時の検知用として硫黄化合物を用いた付臭剤が数 ppm 添加されている。一般的に硫黄化合物は様々な反応に対して、わずかな量でも触媒劣化の原因となる。例えば Fischer-Tropsch プロセスの場合、Fe-Cu-K 触媒上に 4 mg  $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$  の硫黄が存在するだけで活性は約 50%に低下する<sup>[9]</sup>。水蒸気改質反応の触媒も同様に都市ガス中に含まれる硫黄化合物により被毒され、活性低下を引き起こすため、水素製造プロセスの最初に除去する必要がある<sup>[10-12]</sup>。Morita らは Ni/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いたメタンの水蒸気改質反応に硫黄化合物を加えた場合の活性低下を報告している。この中で活性低下の原因は硫黄の被毒による活性点の減少と触媒上に炭素析出に起因すると結論している<sup>[13]</sup>。また、硫黄化合物の存在は燃料電池の電極にも悪影響を及ぼし、電圧低下の原因となる<sup>[14]</sup>。2014 年現在、定置用の燃料電池には燃料水素の規格は存在しないが、規格化への動きが進んでいる。燃料電池自動車の固体高分子形燃料電池の水素燃料の規格によると、水素中の硫黄濃度は 4ppb 以下まで低減する必要があることから燃料電池の電極の硫黄耐性は非常に低く、硫黄の除去が重要であることがわかる<sup>[15]</sup>。実際に、0.5ppm の硫黄の混入でも燃料電池の電圧は低下し、電圧の低下量は硫黄化合物

濃度に比例することが富岡らにより報告されている<sup>[16]</sup>。このように硫黄化合物は水蒸気改質触媒と燃料電池の電極に大きな影響を与える。従って、都市ガスからの燃料電池用水素製造プロセスでは必ず最初に脱硫を行う必要がある。

## 1-4 脱硫方法

### 1-4-1 水素化脱硫法

天然ガスや石油の脱硫法としては一般的に工業用の水素化脱硫法が使用されている。このプロセスでは硫黄化合物と水素を反応させることで硫化水素と硫黄原子を含まない炭化水素を生成する(Eq. 1-9)。その後、酸化亜鉛などに代表される硫黄吸収剤により固定することで硫黄成分を除去する(Eq. 1-10)<sup>[17-18]</sup>。また、大規模プラントでは生成した硫化水素を Claus 反応により単体の硫黄として回収する方法もある。このプロセスではまず、硫化水素の 1/3 を燃焼できる量の空気を添加し、1000-1400°C 程度で燃焼させる(Eq. 1-11)。その後、残りの 2/3 の硫化水素と Eq. 1-11 で生成した SO<sub>2</sub> を 250-350°C 程度で反応させることにより、単体の硫黄を得ることができる(Eq. 1-12)。この反応の触媒には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や TiO<sub>2</sub> などが使用される。また、平衡の制限を受けるため、2-3 回繰り返し、硫黄回収率の向上を図っている。



水素化脱硫プロセスは 300-450°C 程度の反応温度で 3-5MPa の高圧水素を添加することで行われる<sup>[19-20]</sup>。水素化脱硫の触媒には一般的に Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が使用されるが、FMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[21-22]</sup>や PMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[23-26]</sup>、BMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[27-30]</sup>を触媒として用いた水素化脱硫の報告もある。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の担体として TiO<sub>2</sub> や酸化物の複合体<sup>[31-42]</sup>、炭素<sup>[43]</sup>、及びゼオライト<sup>[44-45]</sup>を用いた触媒も報告されている。水素化脱硫にこれらの触媒を使用する場合は前処理として予備硫化を行うことで担持金属が硫化物を形成し、その硫化物が活性を示すことが Topsøe らにより報告されている<sup>[46]</sup>。また、同様に Topsøe らによると MoS<sub>2</sub> は層状で六角構造をしており、活性点は MoS<sub>2</sub> の結晶の縁に位置していると考えられている<sup>[47]</sup>。Kasztelan らも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上の MoS<sub>2</sub> の六角形の形状が触媒性能にとって非常に重要な因子であると報告している<sup>[48-49]</sup>。現在は、Fig. 1-4 に示す Topsøe らにより提案された反応モデルが最も化学的な根拠に基づいているとされている。このモデルでは担体の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に六角形の MoS<sub>2</sub> が担持されており、その周

囲に存在するコバルトまたはニッケルなどの活性金属が活性点である。さらに、Topsøeらはチオフェンの水素化脱硫の反応サイクルをFig. 1-5のように推測している<sup>[50-62]</sup>。まず、チオフェン中の硫黄原子は活性金属上に吸着し、その付近の触媒上の硫黄原子に添加した水素が解離吸着する。その後、炭化水素を生成し、硫黄原子が活性金属上に残される。その硫黄原子付近に再び水素が解離吸着することで硫化水素を生成する。硫化水素を生成した後、触媒上は再び元に戻り、新たなチオフェン分子の分解を行う。

水素化脱硫法の特徴としては除去容量が大きく、脱硫剤の酸化亜鉛に対して30-35wt%程度の硫黄が除去可能なこと、及び様々な硫黄化合物に対応できることが挙げられる。このプロセスは大型石油精製プラントなどで適用されている技術だが、1 kW程度の家庭用小型燃料電池システムでは頻繁な起動、停止への対応や小型化が求められるため、装置が複雑になり、適用は困難である。また、高圧の水素を添加しなくてはならない。水素を製造するプロセスにおいて、脱硫にも水素を必要とすることは大きなデメリットである。

#### 1-4-2 吸着脱硫法

日本国内では2009年より家庭用小型燃料電池が商品化されているが、吸着脱硫法により硫黄化合物を除去している。吸着脱硫法は常温、常圧で運転可能であることから装置の簡略化を図ることができ、頻繁な起動、停止にも対応することができる。硫黄化合物の吸着脱硫法には多くの研究例があり、様々な吸着剤が報告されている。Hernandez-MaldonadoらはCuCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて液体ジェット燃料中のチオフェンの吸着脱硫を行い、1ppm以下まで硫黄濃度を低減することができることを報告している<sup>[63]</sup>。Salemらは活性炭とX型ゼオライトを用いてナフサ中の硫黄化合物を吸着しており、活性炭がX型ゼオライトより優れた性能を示したことを報告している<sup>[64]</sup>。Hajisらはカーボンエアロゲルを用いて燃料電池での使用を想定したディーゼル燃料中のベンゾチオフェンの吸着除去を行っている。しかし、化学的な性質の類似しているナフタレンも同時に吸着する<sup>[65]</sup>。Zouらは物性の異なる活性炭を用いてディーゼル燃料中のベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェンなどのチオフェン類の吸着脱硫を行っている。この中で吸着剤の比表面積は1000-2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>程度の非常に大きいものを使用しているが、硫黄化合物の吸着量は比表面積よりも表面官能基に依存し、表面に存在する官能基が酸素を含有しているものだと吸着量が増加することを報告している<sup>[66]</sup>。Aniaらは金属を担持した活性炭を用いてジベンゾチオフェンの吸着を行い、コバルトと銅を担持した活性炭が高い吸着量を示したことを報告している<sup>[67]</sup>。TravertらはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>などの金属酸化物を用いて硫化水素とメタンチオールを吸着を行っている。吸着性能には金属酸化物の表面OH基

が影響していることを報告している<sup>[68]</sup>。このように吸着脱硫プロセスでは一般的に大きな細孔径や比表面積を持つ活性炭やゼオライト等を用いて、水素などの添加を行うことなく、常温、常圧で簡易に硫黄化合物を除去することができる<sup>[69-70]</sup>。分散型燃料電池用に開発された Ag-Y 型及び Ag-ベータ型ゼオライトは日本国内の都市ガスに付臭剤としてとして添加されているジメチルスルフィドと *tert*-ブタンチオールを水分共存下でも吸着できることから、家庭用小型燃料電池の実用化に大きく貢献した<sup>[71-72]</sup>。しかし、硫黄化合物の吸着量は吸着剤の重量に対して 1-2%と少なく、機器寿命までの脱硫容量はない。このことから 1kW 程度の発電量である分散型の燃料電池発電プロセスに使用する場合、約 1 年で定期的に吸着剤の交換を行う必要があり、コストや手間がかかる。また、可逆的な脱離のリスクも考えられる<sup>[73]</sup>。

加えて、海外に展開する場合、別の問題も考えられる。日本国内の都市ガスは不純物の含まれていない液化天然ガスから作られているため、付臭剤として添加されている特定の硫黄化合物にのみ対応する吸着剤を使用すれば良い。しかし、ヨーロッパや北米ではある程度の精製は行うものの、採掘後の天然ガスが都市ガスとしてパイプラインにより直接輸送されている。このパイプライン天然ガスにはチオール類 (*tert*-ブタンチオール、メタンチオールなど)、スルフィド類 (ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなど)、硫化カルボニル、硫化水素などの様々な種類の硫黄化合物が含まれる<sup>[74]</sup>。従って、多くの硫黄化合物に対応できるように吸着剤も様々な種類を用いる必要がある。これらのことから、水素化脱硫法や吸着脱硫法に代替する新規脱硫方法が求められている。

## 1-5 本研究の目的

### 1-5-1 直接分解脱硫プロセス開発の意義

本研究では燃料電池用の水素製造プロセスに適用できる直接分解脱硫法を提案する。直接分解脱硫法の概要を Fig. 1-6 に示す。まず、都市ガス中に含まれる硫黄化合物を触媒上で硫化水素と炭化水素に分解する。水素化脱硫法ではこのときに水素を添加するが、直接分解脱硫法では水素などの添加物を使用しない点が特徴である。分解された反応性の高い硫化水素を後段の酸化亜鉛により硫化亜鉛として固定することで硫黄成分を除去する。この脱硫法では硫黄化合物を硫化水素に変換することから水素化脱硫と同等に大量の硫黄化合物の除去が可能である。分散型の小型燃料電池発電システムでは年間およそ 1400 m<sup>3</sup> の都市ガスを使用し、耐用年数は 10-20 年程度である<sup>[75]</sup>。これらのことから、脱硫剤量を考察すると、3 g 程度のわずかな量で燃料電池の寿命まで対応することが可能である。従って、この脱硫プロセスを分散型の燃料電池発電システムに適用した場合、触媒や脱硫剤の交換等の作業を必要としないため、コストダウン及

びメンテナンス性の向上が期待できる。本研究では前段の直接分解用の触媒について検討を行った。

触媒を用いた硫黄化合物の直接分解は Ziolk による報告がある。アルカリ金属カチオンでイオン交換した Y 型ゼオライトと ZSM-5 型ゼオライトを用いて 450-500°C でエタンチオールをエタン、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> の炭化水素、チオフェン、エタンチール、芳香族炭化水素に分解した。また、同じ触媒を用いてジメチルスルフィドをエタン、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> の炭化水素、エタンチオールに分解した。この中ではリチウムでイオン交換した Y 型ゼオライトが高活性を示し、ブレンステッド酸点が活性に寄与していると結論付けている<sup>[76-77]</sup>。また、Koshelev らは  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いたジメチルスルフィドのチオール化反応を報告している。彼らは 450-550°C の温度範囲でジメチルスルフィドをメタンチオールに分解し、触媒上には炭素析出が見られたことを報告している<sup>[78]</sup>。Chen らも WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 触媒を用いてジメチルスルフィドをメタンチオールに分解した。この論文では ZrO<sub>2</sub> に担持された WO<sub>3</sub> の酸点が分解活性に影響することから、触媒活性は WO<sub>3</sub> の担持量に依存すると報告されている<sup>[79]</sup>。近年では Huguet と Hulea らが H-ZSM-5 型ゼオライトや H-ferrierite 型ゼオライトなどを用いてメタンチオールを硫化水素と炭化水素に分解した。彼らはメタンチオールを 500-600°C で分解しているが、ブレンステッド酸点と反応性は関連がないと報告している<sup>[80-81]</sup>。また、彼らは H-ZSM-5 型ゼオライトが最も活性が高く、炭素析出による活性低下が少ない安定した触媒であると結論付けている。

このように、硫黄化合物の直接分解はいくつかの研究例があるが、脱硫法としては水素化脱硫法が古くから研究されているため、技術的に確立されており、直接分解の報告例は非常に少ない。また、これらの研究は特定の硫黄化合物を製造することを目的とする研究が多く、工業的な大量生産のために数%から数十%の高濃度の原料の使用や反応温度が 500°C を超えるような高温での運転を想定している。現在の燃料電池用水素製造プロセスのための脱硫器として、Fig. 1-7A のように吸着剤が改質器とは別の常温の位置に設置されている。これは定期的な交換を行うためのメンテナンス性の向上を見越している。本研究では機器寿命まで脱硫器を交換する必要のない脱硫容量を確保することで、Fig. 1-7B に示すように、脱硫器を改質器内の水蒸気改質の予熱部分に組み込むことを想定している。このプロセスでは改質器の形状や計装システムなどの簡素化が可能になるため、改質器の大幅なコストダウンにつながると考えられる。また、この場合の脱硫プロセスでは改質器の余熱を利用するため、反応温度は高くても 400°C 程度が望ましい。従って、これまでに報告されている研究の反応条件では燃料電池用の水素製造プロセスの脱硫法としては不適當である。また、これまでに報告されている研究では天然ガス中に含まれる低濃度の硫黄化合物の

除去を目的としたものではなく、燃料電池用の水素製造プロセスに適応できる脱硫法に関する研究例はない。

### 1-5-2 対象物質及び反応条件の設定

本論文では、天然ガス中に含まれる硫黄化合物の直接分解による硫化水素生成反応に有効な触媒について検討した。硫黄化合物の種類及び濃度、反応温度等の条件は燃料電池用の水素製造プロセスで使用できる条件を想定した。Fig. 6B のように固体高分子形燃料電池の改質器内に組み込んだ場合、後段の水蒸気改質プロセスの温度が入口で 450°C、出口で 700°C であることから、脱硫プロセスでは反応温度は室温から 450°C 程度が想定される。また、固体酸化物形燃料電池の場合は発電時の温度が高いため、その排熱を脱硫プロセスで利用することで 500°C 程度の熱が期待できる。そこで、これらの温度域に対応できるように反応温度は 500°C 以下または可能な限り低温を目標とした。対象の硫黄化合物には燃料電池発電システムの海外展開を想定しているため、日本国内及び海外の天然ガス中にも含まれている *tert*-ブタンチオールとジメチルスルフィドを始めとし、天然ガス中に含まれる割合の多いメタンチオールと硫化カルボニルの 4 種類を選択した。天然に存在する硫黄化合物の中では、ベンゼン環を持つジベンゾチオフエンなどの硫黄化合物は反応性が非常に低いため、水素化脱硫を行う必要がある<sup>[82]</sup>。一方、硫化水素などの軽質で反応性が高い硫黄化合物は比較的容易に除去することが可能である。天然ガス中に含まれる硫黄化合物は比較的、軽質かつ反応性が高いため、触媒上での直接分解が可能であると推測される。従って、本論文ではこれら 4 種類の硫黄化合物を分解対象として選定した。分解対象に選択した硫黄化合物の化学式や物性を Table 1-3 に示す。*tert*-ブタンチオールは(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSH の化学式で表される硫黄化合物であり、IUPAC 名では 2-メチル-2-プロパンチオール、産業界の通称では *tert*-ブチルメルカプタンと呼ばれる。本論文では *tert*-ブチル基とチオール基から構成されていることが明確となるように *tert*-ブタンチオールと表記する。メタンチオールは天然ガス中に最も多く含まれている硫黄化合物であり、CH<sub>3</sub>SH の化学式で表記される。また、チオール類の中では最も軽質であることからメタンチオールの分解反応を検討することで他のチオール類にも適用できることが期待できる。ジメチルスルフィドは(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S の化学式で表され、硫黄原子の両側に 2 つのメチル基が結合するスルフィド類であり、天然ガス中にも比較的、多く含まれている。また、メタンチオールと同様に最も軽質なスルフィド類であることからジメチルスルフィド分解の検討は他のスルフィド類の分解反応にも応用可能であることが期待できる。硫化カルボニルは COS の化学式で表記され、二酸化炭素と構造が類似していることから大気中に最も多く存在する硫黄化合物であり、天然ガス中

にも混在している。これらの硫黄化合物の分解反応を検討することで天然ガス中のほとんどの硫黄化合物へ対応可能なことが期待できるため、本論文では上記の 4 種類の硫黄化合物の分解について検討を行った。硫黄化合物の濃度は天然ガス中の硫黄化合物濃度を想定し、10-20ppm に設定した。また、天然ガスの主成分はメタンだが、硫黄化合物の分解反応の検討を明確に行うために本研究では不活性な窒素ガスを用いて硫黄化合物を希釈した。

### 1-5-3 触媒の選定

硫黄化合物の分解触媒は安価な金属酸化物触媒を始めとし、ゼオライト触媒や担持触媒、水素化脱硫でも用いられている硫化物触媒などが考えられる。*tert*-ブタンチオールは電子密度の偏りが大きいいため、分解対象の 4 種類の硫黄化合物の中では比較的容易に分解が可能であることが示唆される。また、チオール類の活性化には、ブレンステッド酸点が寄与していることが報告されている<sup>[76-77]</sup>。従って、*tert*-ブタンチオールについては、ゼオライトの酸点(ブレンステッド酸)を用いて分解することを検討した。メタンチオールは電子密度の偏りがわずかに存在するものの、*tert*-ブタンチオールと比較して少なく、分解が困難であることが推測される。そこで、酸点(ルイス酸)と塩基点を有する金属酸化物触媒を用いて検討を行った。ゼオライトを含み、金属酸化物は安価なことも触媒選定の理由のひとつである。ジメチルスルフィドは硫黄原子の両側にメチル基が結合していることから、電子密度の偏りがなく、反応性が低いため、分解が非常に困難であることが予想される。そこで、反応性の低いジベンゾチオフェンの水素化脱硫などにも利用されている担持触媒や硫化物触媒を用いて検討を行った。硫化物触媒は硫黄原子を引き抜く効果があるため、スルフィド類の分解に効果的であると考えられる。これらのことから、硫黄化合物の分解にはそれぞれ上記の触媒を用いて検討を行った。

### 参考文献

- [1] 経済産業省, 2005 年度以降適用する標準発熱量の検討結果と改訂値について (2007).
- [2] A. Akisawa, J. Jpn. Inst. Energy 91 (2012) 1066.
- [3] 池松正樹, クリーンエネルギー 18 (2009) 29.
- [4] 田村直士, クリーンエネルギー 18 (2009) 36.
- [5] L.J.M.J. Blomen, M.N. Mugerwa, Fuel Cell Systems Plenum Press, New York, 1993.
- [6] 太田健一郎, 水素エネルギーシステム 38 (2013) 79.
- [7] R.M. Ormerod, Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 17.

- [8] 杉浦行寛, 水素エネルギーシステム 37 (2012) 16.
- [9] V. Saheb, M. Alizadeh, F. Rezaei, S. Shahidi, *Comp. Theor. Chem.* 994 (2012) 25.
- [10] Y. Chen, C. Xie, Y. Li, C. Song, T.B. Bolin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 5707.
- [11] R. Mohtadi, W.-k. Lee, J.W. Van Zee, *J. Power Sources* 138 (2004) 216.
- [12] H. Tao, T. Nakazato, S. Sato, *Fuel* 88 (2009) 1961.
- [13] S. Morita, T. Inoue, *Int. Chem. Eng.* 5 (1965) 180.
- [14] S. Morita, T. Inoue, *Int. Chem. Eng.* 5 (1965) 180.
- [15] ISO/TS 14687-2: 2012, Hydrogen fuel Product specification Part 2, Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles (2012).
- [16] 富岡秀徳, 水素エネルギーシステム 39 (2014) 92.
- [17] H. Uchida, *Oil Gas J.* 74 (1976) 131.
- [18] N.D. McNamara, G.T. Neumann, E.T. Masko, J.A. Urban, J.C. Hicks, *J. Catal.* 305 (2013) 217.
- [19] L. Koottungal, *Oil Gas J.* 105 (2007) 18.
- [20] K. Foeger, K. Ahmed, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2149.
- [21] G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, *J. Catal.* 85 (1984) 44.
- [22] C. Kwak, J.J. Lee, J.S. Bae, K. Choi, S.H. Moon, *Appl. Catal. A: General* 200 (2000) 233.
- [23] R. Iwamoto, J. Grimblot, *Adv. Catal.* 44 (1999) 417.
- [24] J.L.G. Fierro, A. Lopez Agudo, N. Esquivel, R. Lopez Cordero, *Appl. Catal.* 48 (1989) 353.
- [25] P.J. Mangnus, J.A.R. van Veen, S. Eijbouts, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, *Appl. Catal.* 61 (1990) 99.
- [26] M. Jian, R. Prins, *Catal. Lett.* 35 (1995) 193.
- [27] J. Ramírez, P. Castillo, L. Cedeño, R. Cuevas, M. Castillo, J. M. Palacios, A. López-Agudo, *Appl. Catal. A: General* 132 (1995) 317.
- [28] F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, M. C. Moreno, A. A. Romero, *Appl. Catal. A: General* 170 (1998) 159.
- [29] C. Li, Y.-W. Chen, S.-J. Yang, J.-C. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1573.
- [30] J. L. Dubois, S. Fujieda, *Catal. Tod.* 29 (1996) 191.
- [31] G. Muralidhar, F. E. Massoth, J. Shabtai, *J. Catal.* 85 (1984) 44.
- [32] T. Klimowa, D.S. Casados, J. Ramírez, *Catal. Tod.* 43(1-2) (1998) 135.
- [33] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Fuel* 82(5) (2003) 501.
- [34] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix, *Appl. Catal.*

52 (1989) 211.

[35] Y. Okamoto, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.* 120 (1989) 29.

[36] J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, *Appl. Catal. A* 93 (1993) 163.

[37] E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, T. Suzuka, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 325.

[38] S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catal. Tod.* 45 (1998) 293.

[39] Z. B. Wei, C. D. Wei, Q. Xin, *Acta Physico-chemica Sinica* 10 (1994) 402.

[40] C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catal. Today* 39(1-2) (1997) 21.

[41] D.H. Wang, E.W. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *J. Catal.* 209 (2002) 266.

[42] A. Ishihara, F. Dumeignil, D. Wang, X. Li, H. Arakawa, E.W. Qian, S. Inoue, A. Muto, T. Kabe, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 48(1) (2005) 37.

[43] B. Pawelec, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, A. Greenwood, P.T. Vasudevan, *Appl. Catal. A: General* 206(2) (2001) 295.

[44] M. Sugioka, F. Sado, T. Kurosaka, X. Wang, *Catal. Today* 45 (1998) 327.

[45] G. Pérot, *Catal. Today* 86 (2003) 111.

[46] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* 68 (1981) 433.

[47] L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.* 64 (2000) 95.

[48] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.* 13 (1994) 127.

[49] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *C. R. Acad. Sci.* 299 (1984) 289.

[50] R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93(8-9) (1984) 763.

[51] C. Wivel, B. S. Clausen, R. Candia, S. Morup, H. Topsøe, *J. Catal.* 87 (1984) 497.

[52] R. Candia, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 77 (1982) 564.

[53] I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 77 (1982) 397.

[54] N. Y. Topose, H. Topsøe, *J. Catal.* 84 (1983) 386.

[55] H. Topsøe, B. S. Clausen, *Appl. Catal.* 25 (1986) 273.

[56] B. Scheffer, E. M. van Oers, P. Arnoldy, V. H. J. de Beer, J. A. Moulijn, *Appl. Catal.* 25 (1986) 303.

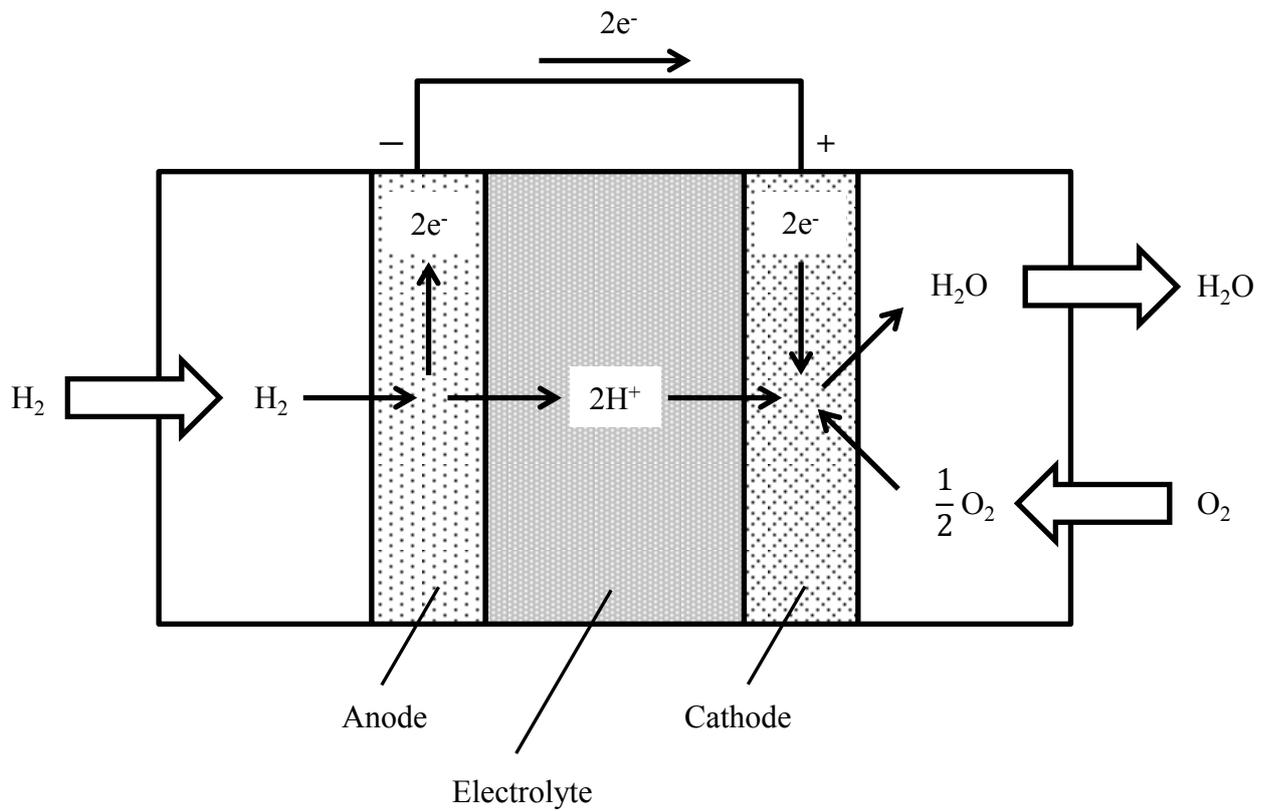
[57] J. A. Rob van Veen, E. Gerkema, A. M. Vans der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1684.

[58] M. W. J. Crajé, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, A. M. van der Kraan, *J. Catal.* 143 (1993) 601.

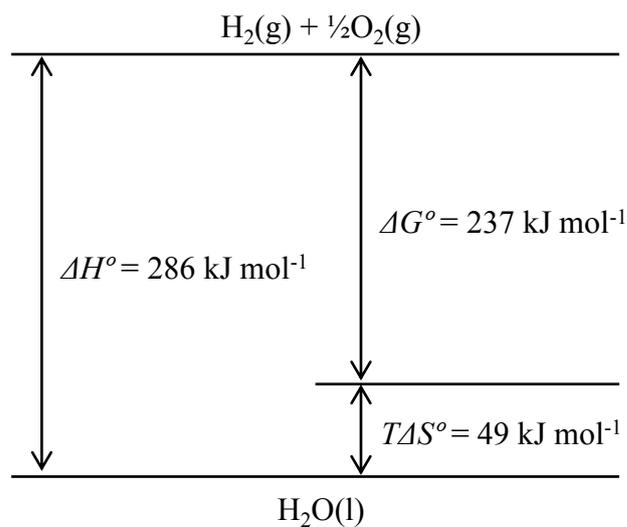
- [59] J. L. Brito, J. Laine, *J. Catal.* 139 (1993) 540.
- [60] S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. de Beer, R. Prins, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 123.
- [61] S. P. A. Louwers, R. Prins, *J. Catal.* 139 (1993) 525.
- [62] S. Houssenybay, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. - P. Bonnelle, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7176.
- [63] A.J. Hernandez-Maldonado, G. Qi, R.T. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 212.
- [64] A.B.S. H. Salem, H.S. Hamid, *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997) 342.
- [65] S. Haji, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6933.
- [66] A. Zou, X. Ma, C. Song, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4699.
- [67] C.O. Ania, T.J. Bandosz, *Carbon* 44 (2006) 2404.
- [68] A. Travert, O.V. Manoilova, A.A. Tsyganenko, F. Maugé, J.C. Lavalley, *J. Phys. Chem B.* 106 (2002) 1350.
- [69] M. Seredych, T.J. Bandosz, *Energy Fuels* 23 (2009) 3737.
- [70] Y. Yang, H. Lu, P. Jiang, C. Li, *Carbon* 45 (2007) 3042.
- [71] S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 145 (2003) 399.
- [72] S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 51.
- [73] K. Takatsu, G. Takegoshi, H. Katsuno, Y. Kawashima, H. Matsumoto, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 50 (2007) 200.
- [74] D.J.Pack, A.B. Chesnoy, *Hydrocarbon Processing* 86 (2007) 47.
- [75] 経済産業省, 水素・燃料電池戦略協議会 第1回 (2013).
- [76] M. Ziolk, P. Decyk, J. Czyzniewska, H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1625.
- [77] M. Ziolk, P. Decyk, M. Derewinski, J. Haber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 46 (1989) 305.
- [78] C.N. Koshelev, A.V. Mashkina, N.G. Kalinina, *React. Kinet. Catal. Lett.* 39 (1989) 367.
- [79] S. Chen, W. Wang, Y. Zhang, Y. Wei, W. Fang, Y. Yang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 365 (2012) 60.
- [80] E. Huget, B. Coq, R. Durand, C. Leroi, R. Cadours, V. Hulea, *Appl. Catal. B: Environ.* 134-135 (2013) 344.
- [81] V. Hulea, E. Huget, C. Cammarano, A. Lacarriere, R. Durand, C. Leroi, R. Cadours, B. Coq, *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 547.
- [82] P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Perot, *Appl. Catal. A: Gen.* 169 (1998) 343.

**Table 1-1**  
Specific carbon dioxide emission<sup>[1]</sup>

Fuel	CO <sub>2</sub> emission amount / kg GJ <sup>-1</sup>
Natural gas	49.5
Petroleum	68.6
Coal	89.8



**Fig. 1-1**  
Schematic structure and power generation mechanism of a polymer electrolyte fuel cell system.



**Fig. 1-2**  
Free energy of the water production reaction at 25°C.

**Table 1-2**  
Classification of fuel cell by electrolyte<sup>[3]</sup>

Fuel cell	Electrolyte	Temperature / °C	Fuel
AFC <sup>a</sup>	KOH	< 200	H <sub>2</sub>
PEFC <sup>b</sup>	Ion-exchange membrane	80	H <sub>2</sub>
PAFC <sup>c</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	200	H <sub>2</sub>
MCFC <sup>d</sup>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650	H <sub>2</sub> , CO
SOFC <sup>e</sup>	Yttria-stabilized zirconia	700-1000	H <sub>2</sub> , CO

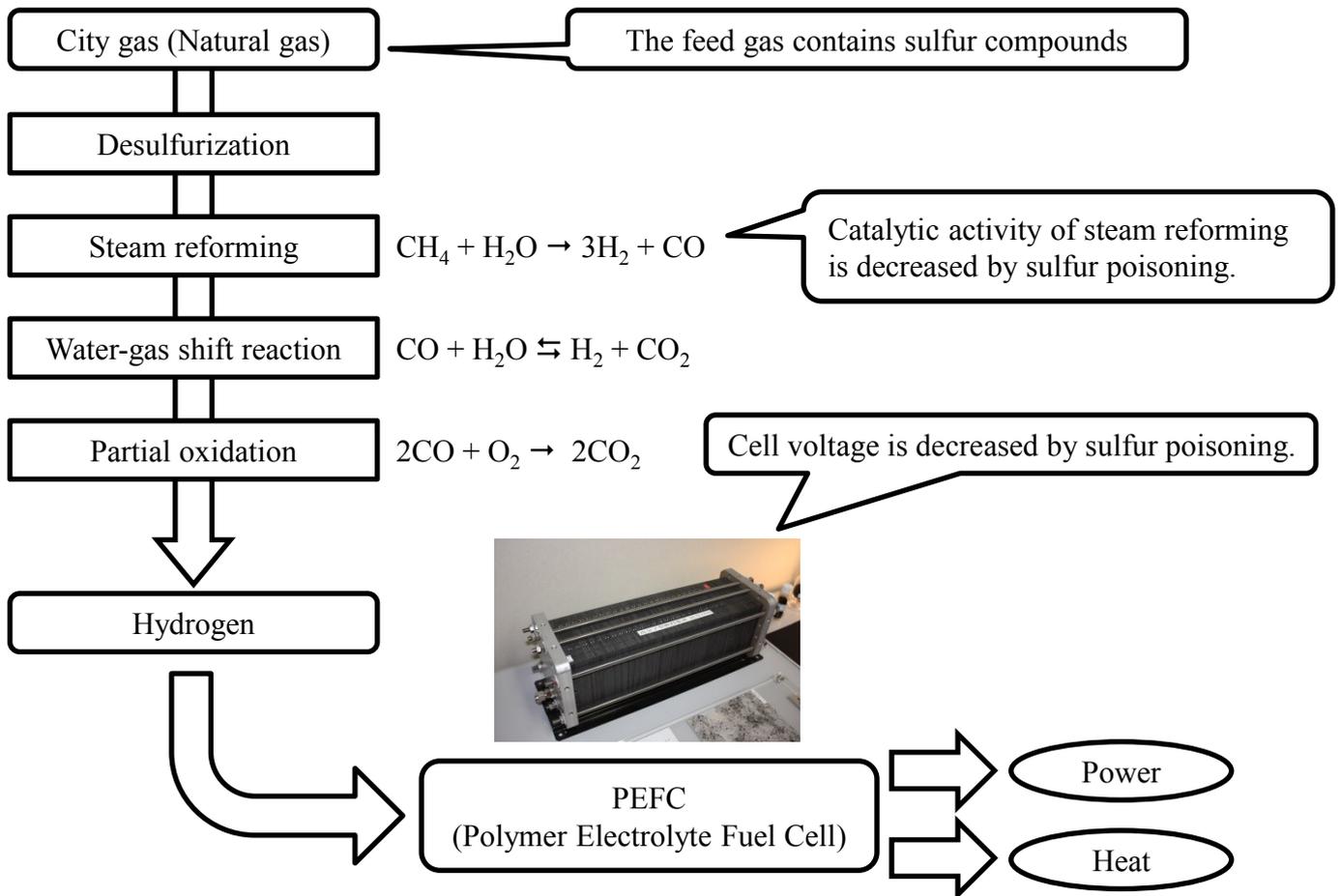
<sup>a</sup> Alkaline Fuel Cell

<sup>b</sup> Polymer Electrolyte Fuel Cell

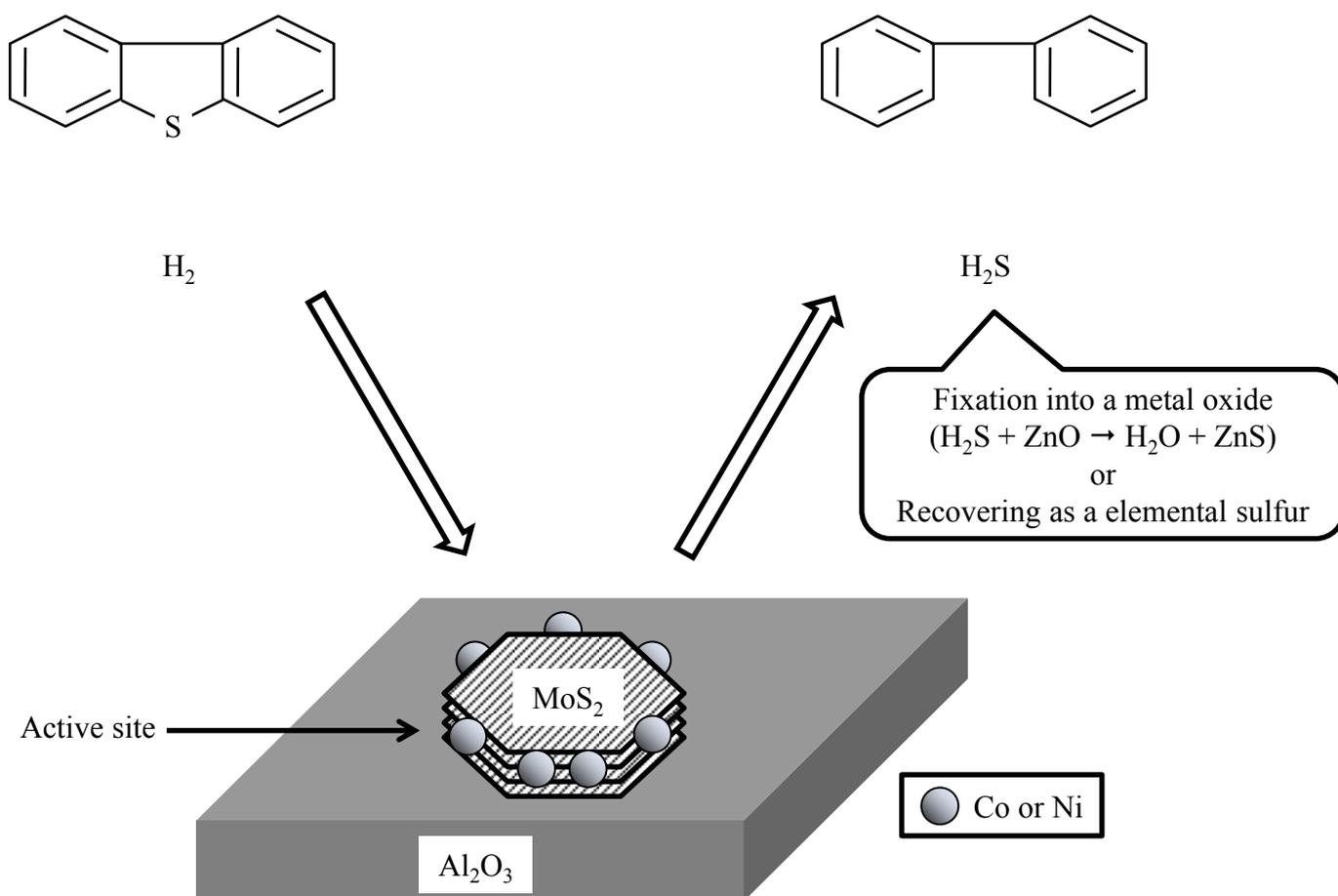
<sup>c</sup> Phosphoric Acid Fuel Cell

<sup>d</sup> Molten Carbonate Fuel Cell

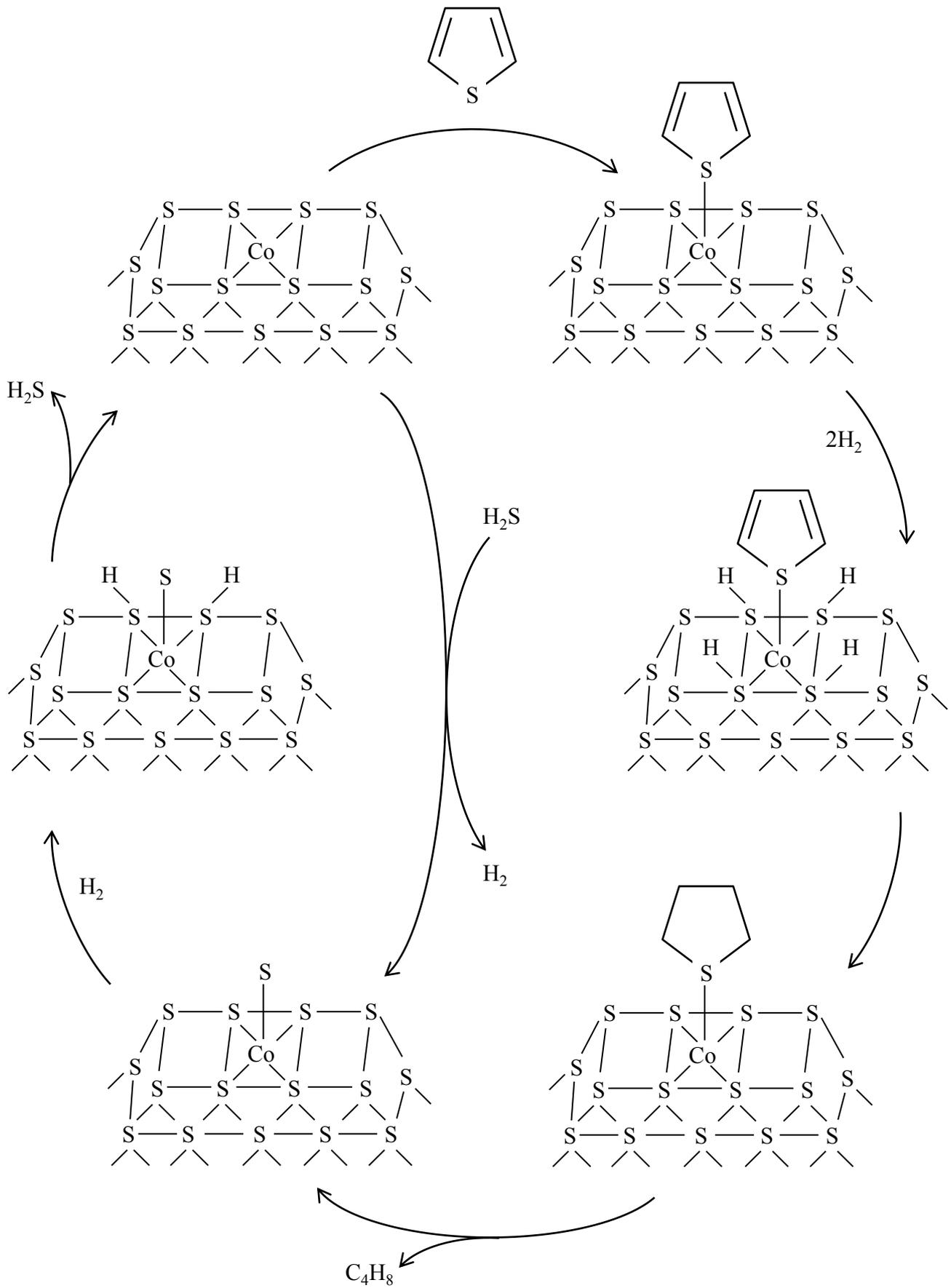
<sup>e</sup> Solid Oxide Fuel Cell



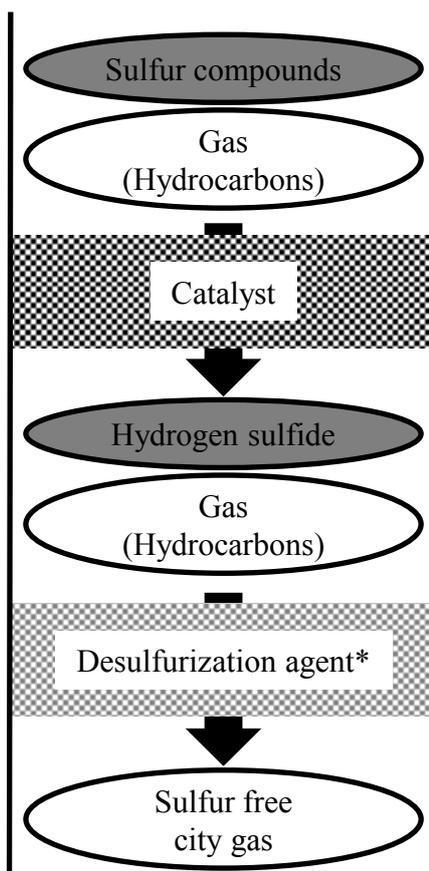
**Fig. 1-3**  
Hydrogen production process for a polymer electrolyte fuel cell system.

**Fig. 1-4**

Hydrodesulfurization reaction model of dibenzothiophene over CoMoS proposed by Topsøe [48].



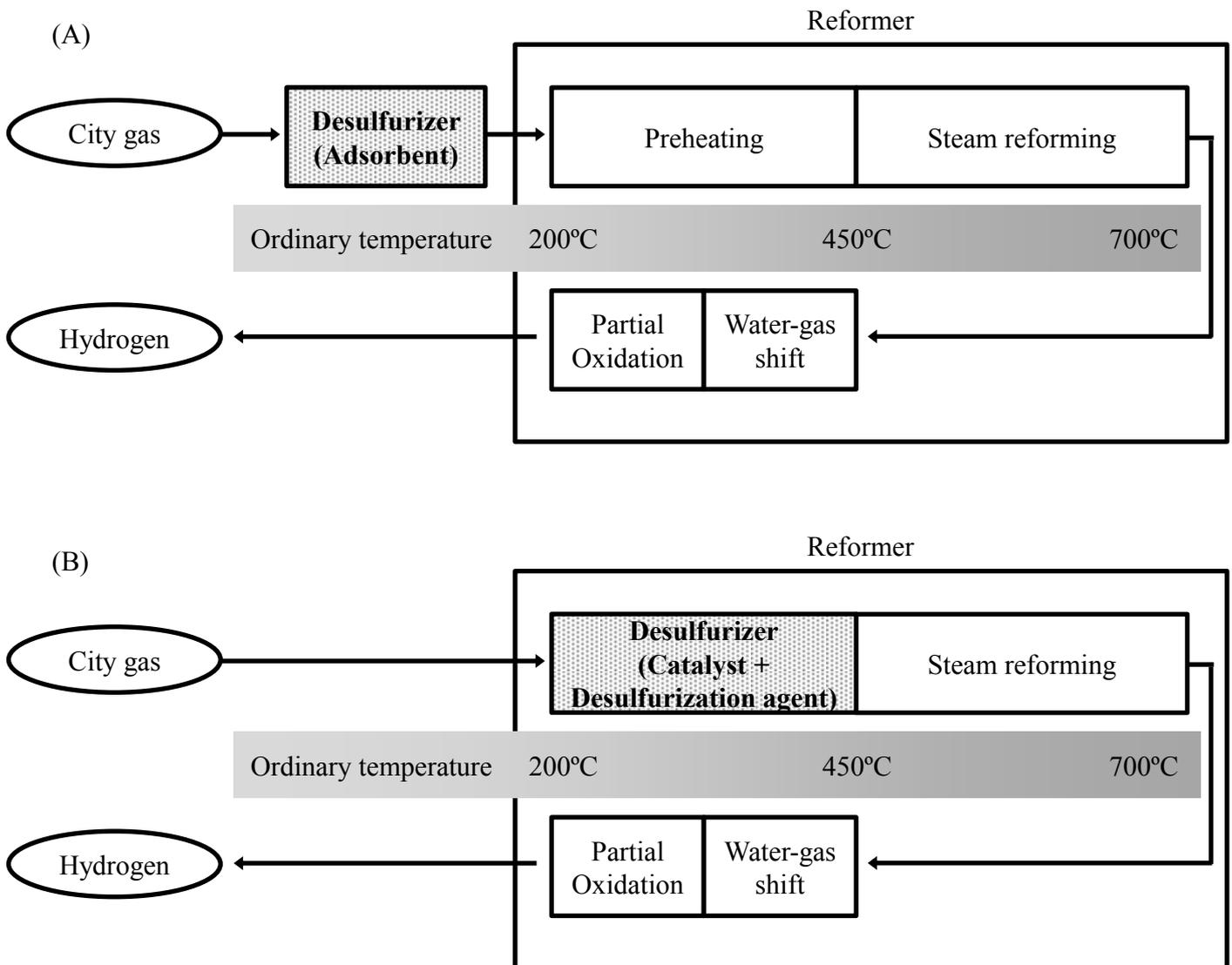
**Fig. 1-5**  
Hydrodesulfurization reaction cycle of thiophene over CoMoS proposed by Topsøe [57].



\* ZnO is used as a desulfurization agent.

**Fig. 1-6**

Catalytic direct decomposition desulfurization method for hydrogen production process of a fuel cell.



**Fig. 1-7**  
Existing desulfurizer location (A) and proposed desulfurizer location in the present study (B).

**Table 1-3**  
Properties of sulfur compounds used in the present study.

Sulfur compound		Melting point / °C	Boiling point / °C	Molecular weight / g mol <sup>-1</sup>
<i>tert</i> -Butanethiol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CSH	-1.1	62	90.19
Methanethiol	CH <sub>3</sub> SH	-123	6	48.11
Dimethyl sulfide	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	-98	38	62.13
Carbonyl sulfide	COS	-138	-50	60.07



## 第 2 部

### ゼオライトを用いた *tert*-ブタンチオール の直接分解

#### 2-1 緒言

*tert*-ブタンチオールは海外のパイプライン天然ガス中だけでなく、液化天然ガス由来で本来硫黄化合物が含まれていない日本国内の都市ガスにも主要な付臭剤として 1-3ppm 程度加えられている。このことから *tert*-ブタンチオール の直接分解は燃料電池発電システムの低価格化を実現するために欠かすことのできない技術である。

*tert*-ブタンチオール の脱硫方法としては水素化脱硫法や吸着脱硫法が考えられるが、水素化脱硫法では水素の添加が必要なことからシステムが複雑になり、コストの増加につながる恐れがある<sup>[1-7]</sup>。一方、ゼオライトや活性炭を利用した吸着法も吸着容量の少なさから定期的な吸着剤の交換を強いられ、コストの増加やメンテナンス性の低下を招く<sup>[8-18]</sup>。*tert*-ブタンチオール を対象にした高性能な吸着剤として(Ag, Na)-Y 型ゼオライトを用いた研究例があるが、それでも長期の使用では交換が必要となる<sup>[19]</sup>。

そこで、本研究では水素等の添加をせずに *tert*-ブタンチオール を直接分解できる触媒について検討した。これまでも触媒を用いた硫黄化合物の分解が報告されている。Ziolek らはゼオライトを用いてエタンチオール、ジメチルスルフィド、チオフエンの分解を検討し、炭化水素とチオフエンやエタンチオールなどの硫黄化合物に分解したことを報告している。この中で、ブレンステッド酸点が分解反応の活性及び選択性に寄与していると結論付けている<sup>[20-21]</sup>。また、Huguet らは H-Y 型、H-ferrierite 型、H-ZSM-5 型ゼオライトを用いたメタンチオール の硫化水素と炭化水素への分解を報告している<sup>[22-23]</sup>。しかし、*tert*-ブタンチオール の直接分解に関する論文は 2014 年現在、報告されていない。そこで本研究では *tert*-ブタンチオール を硫化水素と炭化水素に分解するプロセス構築のために、これまでも硫黄化合物分解の報告例がある酸型のゼオライトを触媒に使用し、水素を添加しない直接分解について検討した。

#### 2-2 実験方法

##### 2-2-1 触媒

触媒には Table 2-1 に示す各種ゼオライトを用いた。Na-Y 型ゼオライト (JRC-Z-Y5.5: Si/Al = 2.8) と H-Y 型ゼオライト (JRC-Z-HY5.3: Si/Al = 2.8) は触媒学会の参照触媒を使用した。H-ベータ型ゼオライト (H-BEA-25、-35、-150: Si/Al =

12、18.5、92.5)と H-ZSM-5(SM27: Si/Al = 12.5)はクラリアント触媒製を使用した。H-モルデナイト型ゼオライト(HSZ-640HOA: Si/Al = 9.2)は東ソー製を使用した。これらの細孔モデルを Fig. 2-1 に示す<sup>[24-25]</sup>。FAU 型構造と BEA 型構造は 12 員環の大きな 3 次元の細孔を有しており、MOR 型構造は 1 次元の細孔だが、細孔径は 12 員環で大きい。MFI 型は 3 次元の細孔構造だが、細孔径が 10 員環で他に比べると小さいことが特徴である。本論文では、各ゼオライトを「交換性陽イオン-骨格構造-Si/Al」で表記する(例: H-FAU-2.8)。また、比較用の触媒として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(触媒学会参照触媒, JRC-ALO-8)と SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(触媒学会参照触媒, JRC-SAH-1: Si/Al = 2)を用いた。各触媒は、成型、粉碎後、篩を用いて 150-250 μm に整粒した。また、活性試験前に 400°C で 2 時間焼成した。

### 2-2-2 活性試験

活性試験は常圧固定層流通式反応器を用いて行い、内径 4 mm の石英管に 20-100 mg の触媒を充填した。反応温度は 25-150°C に設定し、窒素で 20ppm に希釈した *tert*-ブタンチオールをガス流量 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> で流通させた。出口ガス中の硫黄化合物濃度は水素炎光度検出器(FPD)を備えたガスクロマトグラフ(GC-14B, Shimadzu)を用いて測定した。

*tert*-ブタンチオールの分解生成物は四重極型質量分析計(OmniSTAR, Pfeiffer)を用いて分析した。触媒に H-FAU-2.8 を用いて 150°C で 100ppm の *tert*-ブタンチオールの分解試験を行った際の反応管出口ガスと原料ガス流通下のマスシグナルを不活性ガス(窒素)流通下の場合と比較し、同定を行った。

### 2-2-3 分析

ゼオライトの酸量は質量分析器(OmniSTAR, Pfeiffer)を備えた触媒分析装置(BELCAT-A, BEL Japan)を用いてアンモニア昇温脱離法(NH<sub>3</sub>-TPD)により測定した。ゼオライトを石英セルに入れ、前処理として 400°C で 2 時間加熱した。その後、サンプルを 25°C まで冷却し、アンモニアガスを吸着が飽和状態に達するまで 30 分間流通させた。吸着後、酸点以外に吸着したアンモニアにより発生する低温ピークを除去するために水蒸気処理を行った。水蒸気処理後は気相中に残存するアンモニアをヘリウムで置換した。測定は 25°C から 650°C まで 10°C min<sup>-1</sup> で昇温し、水の脱離と明確に区別するため、脱離したアンモニアのフラグメントである質量電荷比  $m/z = 16$  を質量分析器(OmniSTAR, Pfeiffer)で検出することで行った。

イソブテンの重合物中に含まれる炭素量の測定は元素分析器(EA3000, EuroVector)を用いて行った。使用後のサンプル 1 mg を錫ボートに入れ、ヘリウム希釈した 50%酸素気流下で 1020°C まで昇温した。炭素成分の標準物質にはア

セトアニリドを使用した。

ゼオライト上の吸着種はガラスセルを備えたフーリエ変換分光光度計 (FT/IR-4100, JASCO) を用いて透過法で分析した。ゼオライトはプレス器を用いて約 0.2 mm の薄いディスク状に成型し、ガラスセルに取り付けた。バックグラウンドは窒素気流下にて 400°C で 2 時間熱処理した後、25°C まで冷却して測定した。その後、窒素で希釈した 100ppm の *tert*-ブタンチオールをガラスセル内に 30 分間流通させ、触媒に吸着させた。吸着後、窒素ガスにより気相中の残留 *tert*-ブタンチオールを置換した。FTIR スペクトルは 25°C の窒素流通下で測定した。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 25-150°C での *tert*-ブタンチオール分解

Fig. 2-2 に 25°C での H-FAU-2.8 と Na-FAU-2.8 を用いた *tert*-ブタンチオール分解の反応挙動を示す。H-FAU-2.8 を用いた場合は Fig. 2-2A に示すように、硫化水素は反応開始直後から検出され、硫化水素濃度は時間の経過に伴ってゆるやかに上昇した。*tert*-ブタンチオールは 250 分間出口ガス中から検出されなかった。このことはすべての *tert*-ブタンチオールはまず H-FAU-2.8 上に吸着され、吸着された一部の *tert*-ブタンチオールが H-FAU-2.8 上で硫化水素に分解されたと考えられる。一方、Na-FAU-2.8 の場合は Fig. 2-2B に示すように、反応開始から 210 分間 *tert*-ブタンチオール及び硫化水素は出口ガス中から検出されなかった。その後、*tert*-ブタンチオールは出口ガス中から検出され、濃度が急激に増加した。反応開始から 350 分後には *tert*-ブタンチオール濃度は反応ガスと同じ濃度に達した。このような反応挙動は単成分の分子が吸着したときに見られる挙動であり、*tert*-ブタンチオールは Na-FAU-2.8 上に吸着し、210 分で破過点に達したと考えられる。なお、Na-FAU-2.8 の *tert*-ブタンチオールに対する吸着容量は 0.4 mmol g<sup>-1</sup> だった。

Fig. 2-3 に H-FAU-2.8 を用いて 40-150°C の範囲で測定した *tert*-ブタンチオール分解反応の温度依存性を示す。この試験では反応温度にかかわらず出口ガス中に未反応の *tert*-ブタンチオールは検出されなかった。反応温度 40°C の場合、硫化水素濃度は時間の経過と共に徐々に増加し、120 分後に 13ppm に達した。60°C と 100°C では硫化水素濃度はそれぞれ 17ppm と 20ppm に反応開始直後に増加した。これらの結果から、出口ガス中から検出されなかった硫黄種は触媒上に吸着していると考えられる。一方、150°C の場合、*tert*-ブタンチオールは反応開始直後から完全に硫化水素に分解され、240 分間活性を維持していた。従って、150°C 以上では触媒上に硫黄種が蓄積されずに分解反応が進行しているといえる。

### 2-3-2 *tert*-ブタンチオール分解の反応経路

H-FAU-2.8を用いて150°Cで行った *tert*-ブタンチオール分解の分解生成物を質量分析器を用いて分析した。*tert*-ブタンチオール濃度は窒素希釈により100ppmに設定した。Fig. 2-4 に不活性ガス(窒素)、原料ガス、反応器の出口ガス中の  $m/z = 34(\text{H}_2\text{S})$ 、 $56(\text{C}_4\text{H}_8)$ 、 $90(\text{C}_4\text{H}_9\text{SH})$ の検出強度変化を示す。不活性ガス条件(Fig. 2-4A)の  $m/z = 34$ 、 $56$ 、 $90$  のイオン電流値をベースラインとした際、原料ガス条件(Fig. 2-4B)で *tert*-ブタンチオール( $m/z = 90$ )とそのフラグメント( $m/z = 56$ )の検出強度が増加した。一方、硫化水素( $m/z = 34$ )とブタン由来のシグナル( $m/z = 56$ )は反応管出口ガス条件(Fig. 2-4C)で上昇した。 $m/z = 56$  のシグナルは原料ガスと出口ガスの両方の条件で上昇したが、原料ガス条件での  $m/z = 56$  のシグナルの上昇は  $m/z = 90$  のシグナルの上昇に伴っている。従って、原料ガス条件での  $m/z = 56$  のシグナルの増加は *tert*-ブタンチオールのフラグメントに起因すると考えられる。出口ガス条件では  $m/z = 90$  のシグナルの強度は不活性ガス条件と同程度だった。このことから出口ガス条件での  $m/z = 56$  のシグナルの上昇は *tert*-ブタンチオールのフラグメントではなく、*tert*-ブタンチオール分解の生成物に由来していると考えられる。この結果は H-FAU-2.8 上で *tert*-ブタンチオールの C-S 結合が解離することで、イソブテンを生成することを示唆している。Wakita らは低温で *tert*-ブタンチオールから硫化水素とイソブテンが生成することを報告している<sup>[26]</sup>。彼らは H-ベータ型ゼオライト上への *tert*-ブタンチオール吸着を検討しており、脱離を想定した昇温脱離試験を行ったところ、硫化水素とイソブテンが検出されたと述べている。

Fig. 2-5 に 25°C で H-FAU-2.8 に *tert*-ブタンチオールを吸着させた後の *in-situ* FTIR スペクトルを示す。 $2870\text{-}2968\text{ cm}^{-1}$ 、 $1374\text{-}1474\text{ cm}^{-1}$ 、 $1632\text{ cm}^{-1}$  の吸着バンドはそれぞれ C-H 伸縮振動、H-C-H 変角振動、C=C 伸縮振動を示している<sup>[27]</sup>。 $1374\text{ cm}^{-1}$  と  $1381\text{ cm}^{-1}$  のバンドは *tert*-ブタンチオールの *tert*-ブチル基の変角振動である。 $3637\text{ cm}^{-1}$  と  $3540\text{ cm}^{-1}$  のバンドの減少はそれぞれ、H-FAU-2.8 の  $\alpha$  ケージと  $\beta$  ケージにあるブレンステッド酸点に由来する OH 基に対応している<sup>[28]</sup>。従って、 $3637\text{ cm}^{-1}$  と  $3540\text{ cm}^{-1}$  のバンドの減少は *tert*-ブタンチオールと H-FAU-2.8 のブレンステッド酸点の間に新たな水素結合を形成していることを意味しており、その2つの減少したバンドは  $2390\text{ cm}^{-1}$  にシフトしたことを示唆している<sup>[29]</sup>。また、S-H 伸縮振動は  $2567\text{ cm}^{-1}$  に現れた<sup>[30]</sup>。FTIR 結果によると H-FAU-2.8 上の *tert*-ブタンチオール分解反応は Fig. 2-6 に示すように進行していると考えられる。*tert*-ブタンチオール中の硫黄原子が持つ非共有電子対はゼオライトのプロトンに配位的に結合し、アルキルスルホニウムイオンが生成する(Step 1)。アルキルスルホニウムイオン中の S-C 結合の開裂後、硫化水素がゼオライトの表面から脱離し、カルボカチオンが生成する。H-S-H の変角振動である  $1310\text{ cm}^{-1}$  のバン

ドがないため、このことは硫化水素がゼオライト上に吸着したままではなく気相中に放出されていることを示唆している(Step 2)。最後に中間体のカルボカチオンからイソブテンが生成することでブレンステッド酸点が触媒上に再生され、再度そのプロトンはブレンステッド酸点として働くと推測される(Step 3)。しかし、C=C伸縮振動バンドが Fig. 2-5 に存在するため、一部のイソブテンはゼオライトのブレンステッド酸点に残存している可能性がある。類似した反応スキームは Ag-Y ゼオライトを用いた吸着試験でも報告されている<sup>[27]</sup>。また、H-ベータゼオライトを用いた吸着脱硫では *tert*-ブタンチオールの上昇脱離法により 105°C で硫化水素が生成することも報告されている<sup>[26]</sup>。彼らは硫化水素の生成は *tert*-ブタンチオール中の硫黄原子がゼオライトのプロトンに吸着することによって由来していると結論付けている。このことから *tert*-ブタンチオール分解反応ではブレンステッド酸点が重要な要因であることが示唆される。

このように、本研究で推定した反応スキームから、ブレンステッド酸点が *tert*-ブタンチオール分解に寄与していると考えられる。そこで、ルイス酸の反応性を確認するため、ルイス酸点を持つ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[31]</sup>を用いて *tert*-ブタンチオール分解試験を 150°C で行った。Fig. 2-7A に示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  上では *tert*-ブタンチオールは分解されず、未反応の *tert*-ブタンチオールのみが反応管出口ガスから検出された。一方、ブレンステッド酸点を持つ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[32]</sup>を用いた場合は Fig. 2-7B に示すように *tert*-ブタンチオールは反応開始直後から硫化水素に分解された。これらのことからブレンステッド酸点が *tert*-ブタンチオール分解に有効であることが明らかとなった。

### 2-3-3 ゼオライトの骨格構造の影響

ゼオライトの骨格構造が *tert*-ブタンチオール分解に与える影響を反応温度 60°C で比較した。Fig. 2-8 に H-FAU-2.8、H-BEA-12、H-MFI-12.5、H-MOR-9.2 を用いた場合の *tert*-ブタンチオール分解反応の出口ガス中に含まれる硫化水素と *tert*-ブタンチオール濃度変化を示す。Fig. 2-8A と Fig. 2-8B に示すように、H-FAU-2.8 と H-BEA-12 を用いた場合、*tert*-ブタンチオールは連続的に硫化水素に分解され、出口ガス中に 250 分間検出されなかった。H-FAU-2.8 と H-BEA-12 は 3 次元細孔構造であることに加え、*tert*-ブタンチオールの分子サイズ(0.52 nm × 0.52 nm)<sup>[33]</sup>に比べて大きい細孔径(H-FAU-2.8: 0.74 nm × 0.74 nm: 12-MR、H-BEA-12: 0.76 nm × 0.64 nm: 12-MR)を有しているため、*tert*-ブタンチオール分子をゼオライト細孔内に取り入れることができる。このことから、分解反応はゼオライトの外表面だけでなく、細孔内でも起きるため、H-FAU-2.8 と H-BEA-12 は高い *tert*-ブタンチオール分解活性を示したと考えられる。さらに H-FAU-2.8 と H-BEA-12 はプロトン交換率が高いことから、ブレンステッド酸点を多く持つ

(H-FAU-2.8: 92%、H-BEA-12: 99%)。これらの物性も 60°C での *tert*-ブタンチオール分子の吸着と活性化に効果的であると考えられる。一方、Fig. 2-8C と Fig. 2-8D に示すように、H-MFI-12.5 と H-MOR-9.2 を用いた場合、反応初期では *tert*-ブタンチオールが硫化水素に分解された。しかし、*tert*-ブタンチオールはそれぞれ反応開始から 100 分後と 40 分後に出口ガス中から検出された。これは、H-MFI-12.5 の小さな細孔径(0.56 nm × 0.53 nm: 10-MR)、または H-MOR-9.2 の 1 次元細孔構造では *tert*-ブタンチオール分子との接触効率が低下することにより、分解に高い効果を及ぼさなかったためだと考えられる。また、H-MFI-12.5 の場合、硫化水素と *tert*-ブタンチオール濃度が 110 分後から増加した。この濃度変化はゼオライト表面に吸着していた硫化水素と *tert*-ブタンチオールの脱離によるものである。このことから吸着が飽和に達した後、硫化水素濃度の増加と同時に *tert*-ブタンチオールが検出されたと考えられる。

#### 2-3-4 Si/Al と反応安定性の関係

Si/Al の異なる H-BEA 型ゼオライトを用いた *tert*-ブタンチオール分解の反応安定性は触媒量を 20 mg に設定した空間速度の高い条件で検討した。Fig. 2-9 に H-BEA-12、-18.5、-92.5 を用いた *tert*-ブタンチオール分解反応の出口ガス中の硫黄化合物の濃度変化を示す。*tert*-ブタンチオールは反応初期からゼオライト上で硫化水素に分解された。しかし、硫化水素が検出された直後、未反応の *tert*-ブタンチオールもすぐに出口ガス中から検出された。また、H-BEA 型ゼオライトを用いた *tert*-ブタンチオール分解の反応挙動はゼオライトの Si/Al によりわずかに異なった。H-BEA-12、-18.5、-92.5 を用いた場合、反応開始からそれぞれ 190 分後、230 分後、325 分後に、出口ガス中の硫化水素濃度は 10ppm 以下に減少し、*tert*-ブタンチオール濃度は 10ppm 以上に増加した。このように、ゼオライトの Si/Al が高いほど、*tert*-ブタンチオール分解反応の劣化速度が低下する傾向が観察された。

ゼオライトの Si/Al が劣化速度に与える影響を検討した。一般的に、プロトン型ゼオライトの酸量は Si/Al の増加に伴って減少する<sup>[34]</sup>。アンモニア TPD の分析結果を Fig. 2-10 に示す。H-BEA-12、-18.5、-92.5 の 3 つともブレンステッド酸点に吸着したアンモニアの脱離に起因するピークが検出され、それぞれピークトップの温度は 348°C、400°C、405°C だった。この結果から各ゼオライトの酸量を算出した。なお、170°C 付近の小さなピークは物理吸着または水素吸着したアンモニアの脱離であり、酸量の計算には使用していない。アンモニア TPD の結果から算出した H-BEA-12、-18.5、-92.5 の酸量はそれぞれ 0.55 mmol g<sup>-1</sup>、0.50 mmol g<sup>-1</sup>、0.12 mmol g<sup>-1</sup> であり、Si/Al の増加に伴い、酸量が減少する傾向が確認された。劣化速度は吸着の影響を避けるため、*tert*-ブタンチオール濃度の上昇速

度が最も大きいときの値を用いて算出した。H-BEA-12、-18.5、-92.5 の劣化速度はそれぞれ  $2.47 \text{ nmol min}^{-1}$ 、 $2.31 \text{ nmol min}^{-1}$ 、 $1.55 \text{ nmol min}^{-1}$  だった。H-BEA-92.5 の劣化速度は酸密度が低いために H-BEA-12、-18.5 より低いと考えられる。Fig. 2-11 に酸量と *tert*-ブタンチオール分解の劣化速度の関係を示す。劣化速度は H-BEA 型ゼオライトの酸量と相関関係があり、酸量の増加に伴い上昇した。このことから、触媒の劣化はブレンステッド酸点の量と関係があると考えられる。

### 2-3-5 固体炭素生成物の生成

触媒上に生成した固体の炭素生成物について H-BEA-12 と H-BEA-92.5 を用いて検討した。Fig. 2-12 に  $60^\circ\text{C}$  で 60-360 分間反応させた後の H-BEA-12 と H-BEA-92.5 に含まれる炭素量の変化を示す。H-BEA-12 と H-BEA-92.5 上の *tert*-ブタンチオールからイソブテンを経由して生成された固体生成物に含まれる炭素量は時間の経過と共に増加した。このことから、触媒の劣化は炭素を含む固体生成物の形成が原因であると考えられる。また、H-BEA-12 と H-BEA-92.5 上の炭素量は使用後 60 分まではどちらもほとんど同じ値だったが、それ以降は違いが見られた。180 分間使用した後 H-BEA-12 では反応開始から 180 分まで炭素量が増加し、炭素量は 3.4wt% だった。また、H-BEA-92.5 の炭素量は 300 分まで増加し、5.9wt% で安定した。どちらの触媒も炭素量は一定値まで増加し、その後は安定した。これは H-BEA-12 は 180 分で、H-BEA-92.5 は 300 分で炭素量が飽和したことを示している。一方、Fig. 2-9 に示すように H-BEA-12 と H-BEA-92.5 の劣化速度はそれぞれ 180 分と 300 分で低下し、活性は安定した。従って、触媒劣化は炭素種形成が飽和に達することで抑制されることが考えられるが、この理由については後述する。

イソブテンはゼオライトの酸点上で安定ではないため、H-MFI 型ゼオライト及び H-FAU 型ゼオライトの酸点上で  $\pi$  結合したイソブテンは二量化し、2,2,4-トリメチル-1-ペンテンと 2,2,4-トリメチル-2-ペンテンを介して 2,2,4-トリメチル-2-ペントキシを形成することが報告されている<sup>[35-36]</sup>。このことから、酸点を持つゼオライトではイソブテンの二量化や重合が進行しやすくなることが考えられる。従って、H-BEA 型ゼオライトを用いた *tert*-ブタンチオール分解においても触媒劣化はゼオライトのブレンステッド酸点上に吸着したイソブテンの二量化やオリゴマー化に由来する固体の炭化水素種の生成により引き起こされると考えられる。

### 2-3-6 反応安定性と固体炭素生成物の関係

*tert*-ブタンチオール分解反応における触媒の劣化速度は酸量に依存するため、重合生成物は触媒の活性点である酸点上に蓄積すると考えられる。実際に Fig.

2-9 に示すように、60°C の場合では明らかに H-BEA ゼオライトの *tert*-ブタンチオール分解活性が低下した。しかし、*tert*-ブタンチオール分解反応における触媒の劣化は反応初期に限られ、転化率は一定値で安定する傾向があった。このことから、反応温度を上げて *tert*-ブタンチオール分解の反応速度が十分であれば見かけの *tert*-ブタンチオール転化率は一定値で反応初期から安定すると考えられる。Fig. 2-13 に H-BEA-92.5 を用いた 150°C での *tert*-ブタンチオール分解の活性と炭素生成量の変化を示す。60°C の場合では転化率の低下が見られたが、150°C では転化率の低下は確認されず、125 時間連続して硫化水素を生成した。触媒上に生成する固体生成物中の炭素量は反応開始から 8 時間後以降は増加せず、安定していた。

イソブテンの重合はゼオライトの細孔内と外表面の両方のブレンステッド酸点上で起こると考えられる。H-BEA-92.5 の細孔径は 0.76 nm × 0.64 nm であり、イソブテンの分子サイズは 4.2 nm × 4.4 nm<sup>[37]</sup> であることから、細孔内で固体生成物が形成されると分子拡散の影響を大きく受ける可能性が高い。その結果、炭素種は細孔内に蓄積し、活性の低下を引き起こす。一方、H-BEA-92.5 の外表面では拡散の影響はほとんど受けず、固体生成物は堆積しない可能性が高い。従って、長時間試験では反応初期に細孔内の活性点にイソブテン由来の固体生成物が蓄積して活性は低下するものの、*tert*-ブタンチオールは外表面の活性点で分解され続けるため、次第に活性が安定したと考えられる。

また、Fig. 2-12 に示すように、H-BEA-92.5 上に蓄積した炭素の量は H-BEA-12 の場合より多かった。この結果は酸量の多い H-BEA-12 のようなゼオライトを用いた場合、固体生成物の蓄積は細孔の入口付近で起きている可能性が高く、外表面付近で細孔閉塞が起きているためだと考えられる。一方、H-BEA-92.5 は H-BEA-12 に比べて酸量が少ないことから細孔の奥までイソブテンが拡散して反応していると考えられる。このことから、細孔の閉塞は比較的起こりにくく、細孔内に多量の固体生成物が蓄積することになったと推測した。

## 2-4 結言

H-Y 型ゼオライトを用いて 25-150°C の範囲において、*tert*-ブタンチオールを硫化水素とイソブテンに分解することができ、*tert*-ブタンチオールの分解反応にはブレンステッド酸が寄与することを明らかにした。しかし、長時間の試験では炭素を含む固体生成物の生成に由来する活性の低下が確認された。蓄積する炭素種の量は反応時間と共に増加した。また、触媒の劣化速度はゼオライトの酸量の増加に伴って増加した。これらの結果から劣化は主に固体生成物の生成に伴う細孔閉塞によって引き起こされると推測した。従って、反応温度が 150°C では安定な外表面の活性点のみで反応は十分に進行するため、見かけの転化率

は 125 時間 100%で維持していたと考えた。

### 参考文献

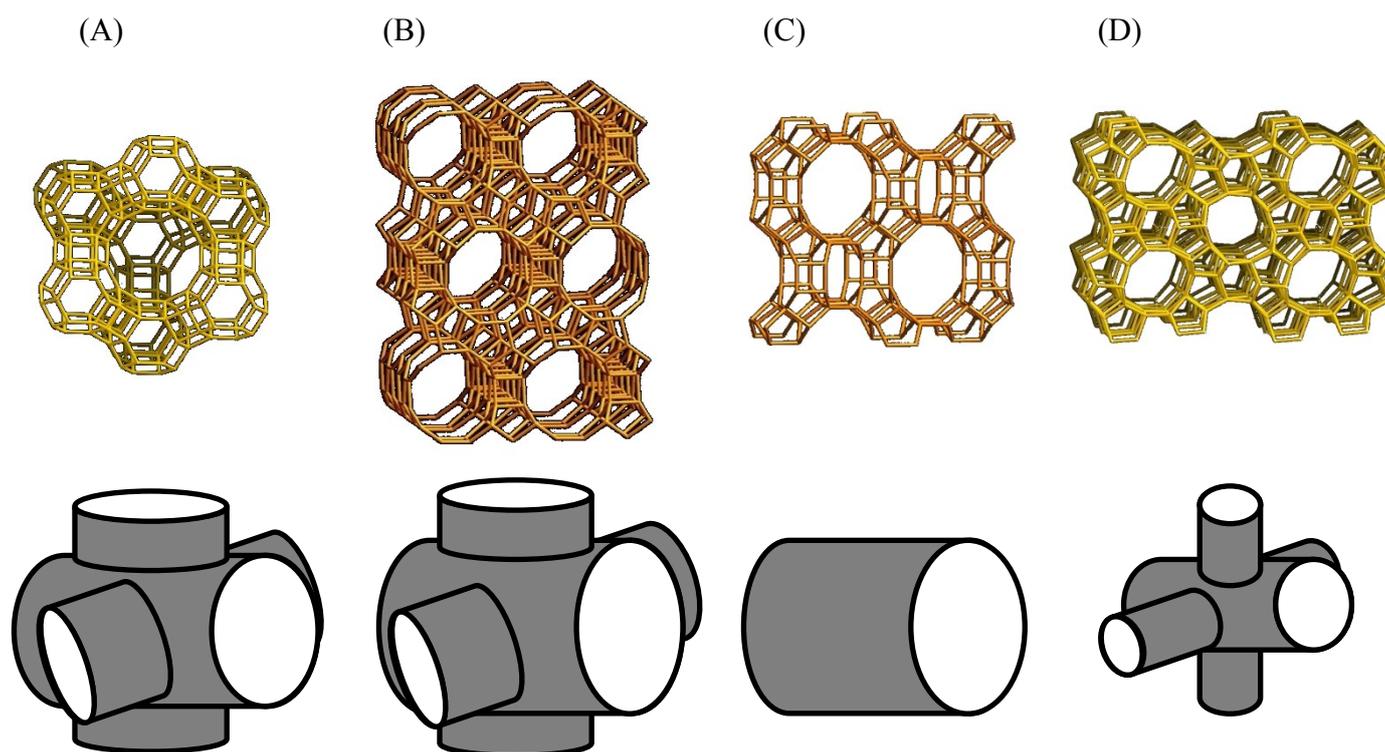
- [1] H. Uchida, *Oil Gas J.* 74 (1976) 131.
- [2] N.D. McNamara, G.T. Neumann, E.T. Masko, J.A. Urban, J.C. Hicks, *J. Catal.* 305 (2013) 217.
- [3] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Catal. Sci. Tech.* 11 (1996) 1.
- [4] L. Koottungal, *Oil Gas J.* 105 (2007) 18.
- [5] K. Foeger, K. Ahmed, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2149.
- [6] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
- [7] V.C. Srivastava, *RSC Adv.* 2 (2012) 759.
- [8] A.J. Hernandez-Maldonado, G. Qi, R.T. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 212.
- [9] A.B.S.H. Salem, H.S. Hamid, *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997) 342.
- [10] S. Haji, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6933.
- [11] A. Zou, X. Ma, C. Song, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4699.
- [12] C.O. Ania, T.J. Bandosz, *Carbon* 44 (2006) 2404.
- [13] G. Radman, M. Nassar, *Adsorp. Sci. Technol.* 15 (1997) 311.
- [14] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 207.
- [15] C. Loborde-Boutet, G. Joly, A. Nicolaos, M. Thomas, P. Magnoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8111.
- [16] A.J. Hernandez-Maldonado, R.T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3103.
- [17] C. Song, *Catal. Today* 77 (2002) 17.
- [18] J.L. Sotelo, M.A. Uguina, V.I. Agueda, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1579.
- [19] S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujii, *Appl. Catal. B: Environ.* 56 (2005) 51.
- [20] M. Ziolek, P. Decyk, J. Czyznievska, H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1625.
- [21] M. Ziolek, P. Decyk, M. Derewinski, J. Haber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 46 (1989) 305.
- [22] E. Huguet, B. Coq, R. Durand, C. Leroi, R. Cadours, V. Hulea, *Appl. Catal. B: Environ.* 134-135 (2013) 344.
- [23] V. Hulea, E. Hyguet, C. Cammarano, A. Lacarriere, R. Durand, C. Leroi, R. Cadours, B. Coq, *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 547.
- [24] D.W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, John Wiley & Sons (1974).
- [25] H.V. Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*, Elsevier (2001).

- [26] H. Wakita, Y. Tachibana, M. Hosaka, *Micropor. Mesopor. Mater.* 46 (2001) 237.
- [27] K. Shimizu, N. Kobayashi, A. Satsuma, T. Kojima, S. Satokawa, S., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22570.
- [28] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* 69 (1973) 359.
- [29] M. Ziolk, P. Decyk, *Langmuir* 15 (1999) 5781.
- [30] N. Sandhyarani, T. Pradeep, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1294.
- [31] V. Bolis, G. Gerrato, G. Magnacca, C. Morterra, *Thermochim. Acta* 312 (1998) 63.
- [32] A. Omegna, J.A. Van Bekhoven, R. Prins, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 8854.
- [33] D. Lee, E.Y. Ko, H.C. Lee, S. Kim, E.D. Park, *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 129.
- [34] D.J. Parrillo, C. Lee, R.J. Gorte, *Appl. Catal. A: Gen.* 110 (1994) 67.
- [35] H. Ishikawa, E. Yoda, J.N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5681.
- [36] J.N. Kondo, H. Ishikawa, E. Yoda, F. Wakabayashi, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 8538.
- [37] Z. Mao, S.B. Sinnott, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6916.

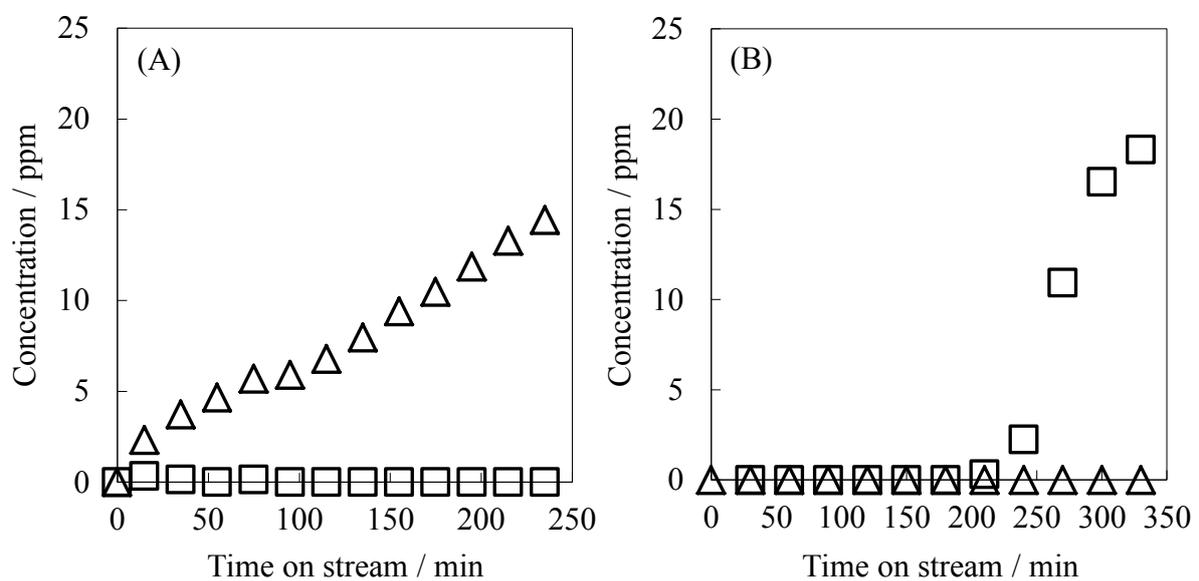
**Table 2-1**  
Properties of zeolites for *tert*-butanethiol decomposition

Zeolite	Framework structure	Proton exchange ratio / %	Pore size / nm	Pore dimension	Si/Al
Na-Y	FAU	0	$0.74 \times 0.74$ (12-MR <sup>a</sup> )	3	2.8
H-Y	FAU	92	$0.74 \times 0.74$ (12-MR <sup>a</sup> )	3	2.8
H-Beta	BEA	99	$0.76 \times 0.64$ (12-MR <sup>a</sup> )	3	12, 18.5, 92.5
H-Mordenite	MOR	99	$0.67 \times 0.70$ (12-MR <sup>a</sup> )	1	9.2
H-ZSM-5	MFI	99	$0.56 \times 0.53$ (10-MR <sup>a</sup> )	3	12.5

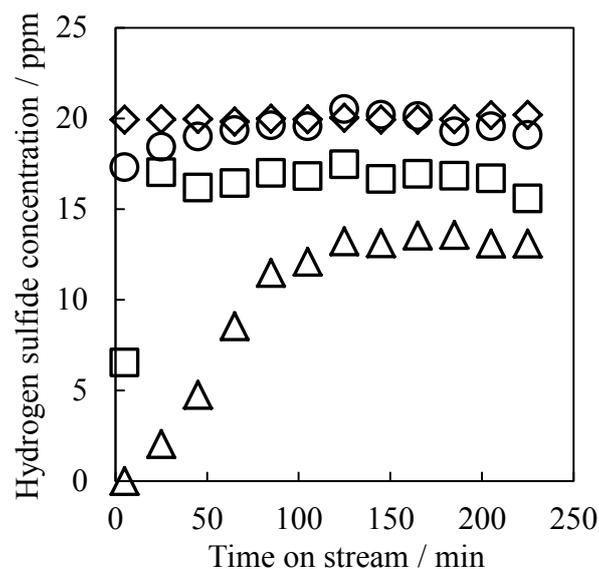
<sup>a</sup> Membered Ring



**Fig. 2-1**  
Framework and pore model of FAU (A), BEA (B), MOR (C), and MFI (D) type structure zeolites<sup>[24-25]</sup>.

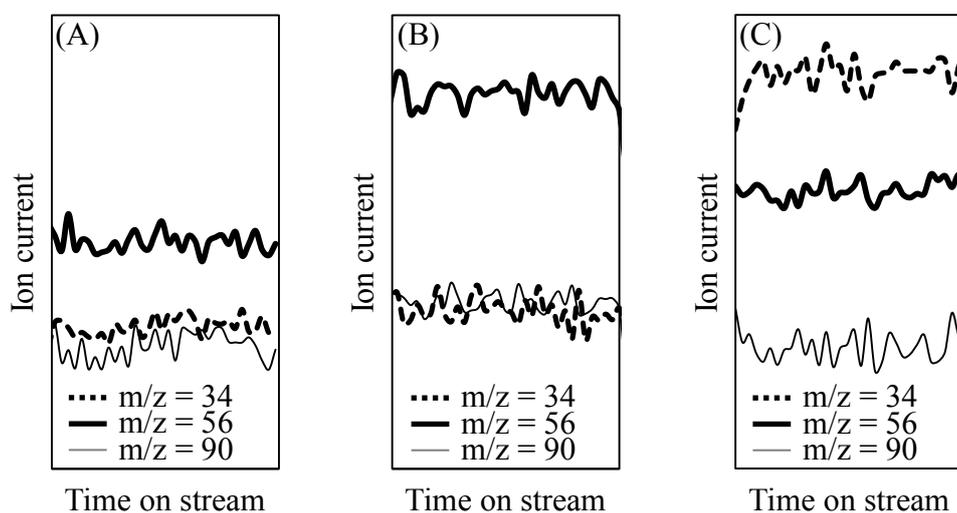
**Fig. 2-2**

Change of concentrations of *tert*-butanethiol (□) and hydrogen sulfide (△) for *tert*-butanethiol adsorption or *tert*-butanethiol reaction over H-FAU-2.8 (A) and Na-FAU-2.8 (B) at 25°C. Reaction conditions: *tert*-butanethiol concentration = 20 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 100 mg.



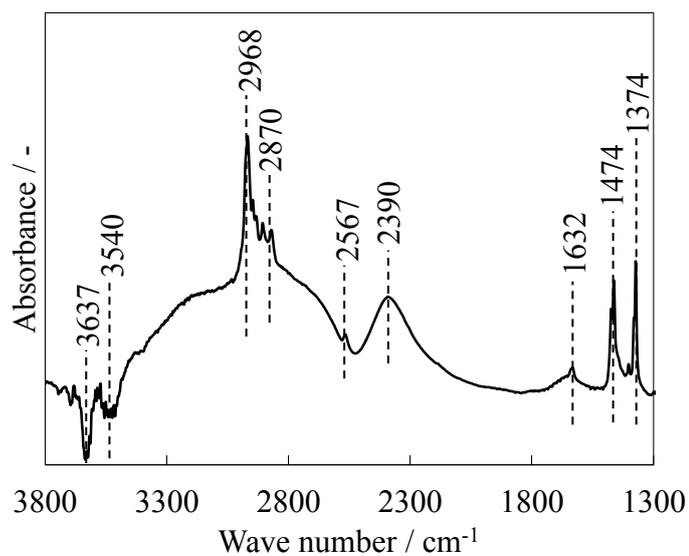
**Fig. 2-3**

Effect of reaction temperature on hydrogen sulfide production for *tert*-butanethiol decomposition over H-FAU-2.8 at 40°C (△), 60°C (□), 100°C (○), and 150°C (◇). Reaction conditions: *tert*-butanethiol concentration = 20 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 100 mg.

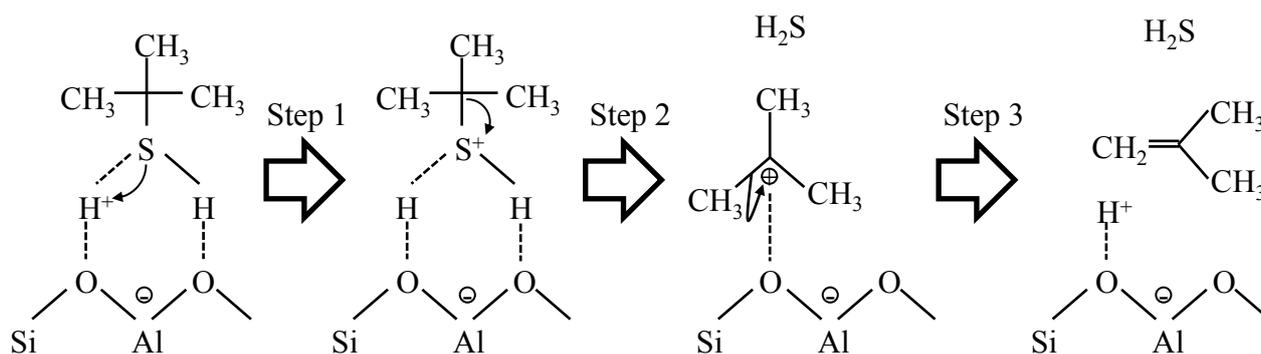


**Fig. 2-4**

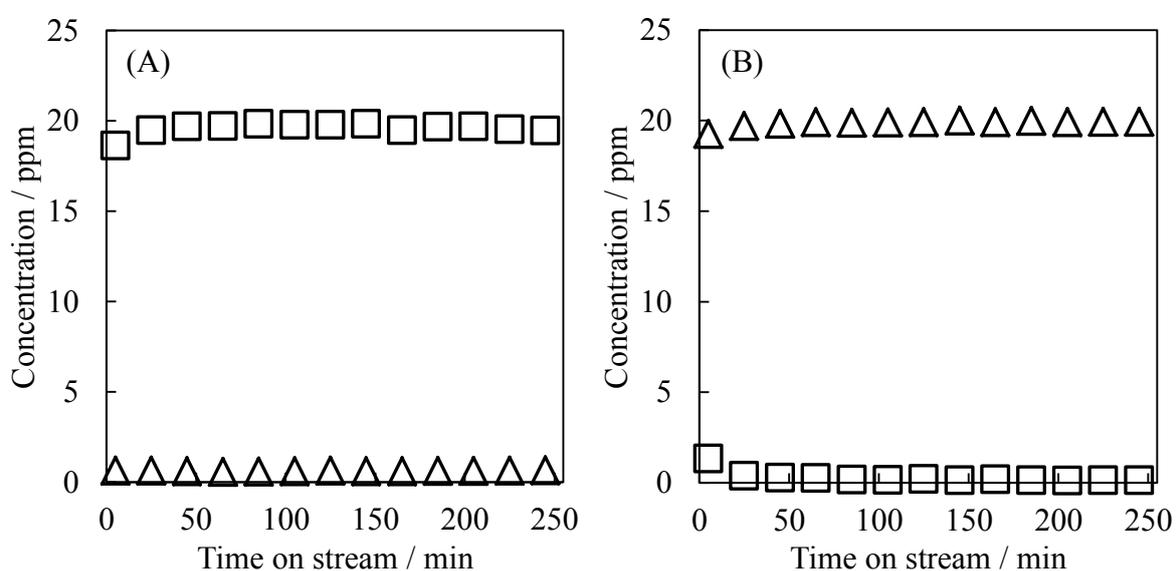
Change of ionic currents by  $m/z = 34$  (H<sub>2</sub>S), 56 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), and 90 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH) in the nitrogen gas (A), feed gas (B), and effluent gas for *tert*-butanethiol decomposition over H-FAU-2.8 (C). Reaction conditions: *tert*-butanethiol concentration = 100 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 100 mg.



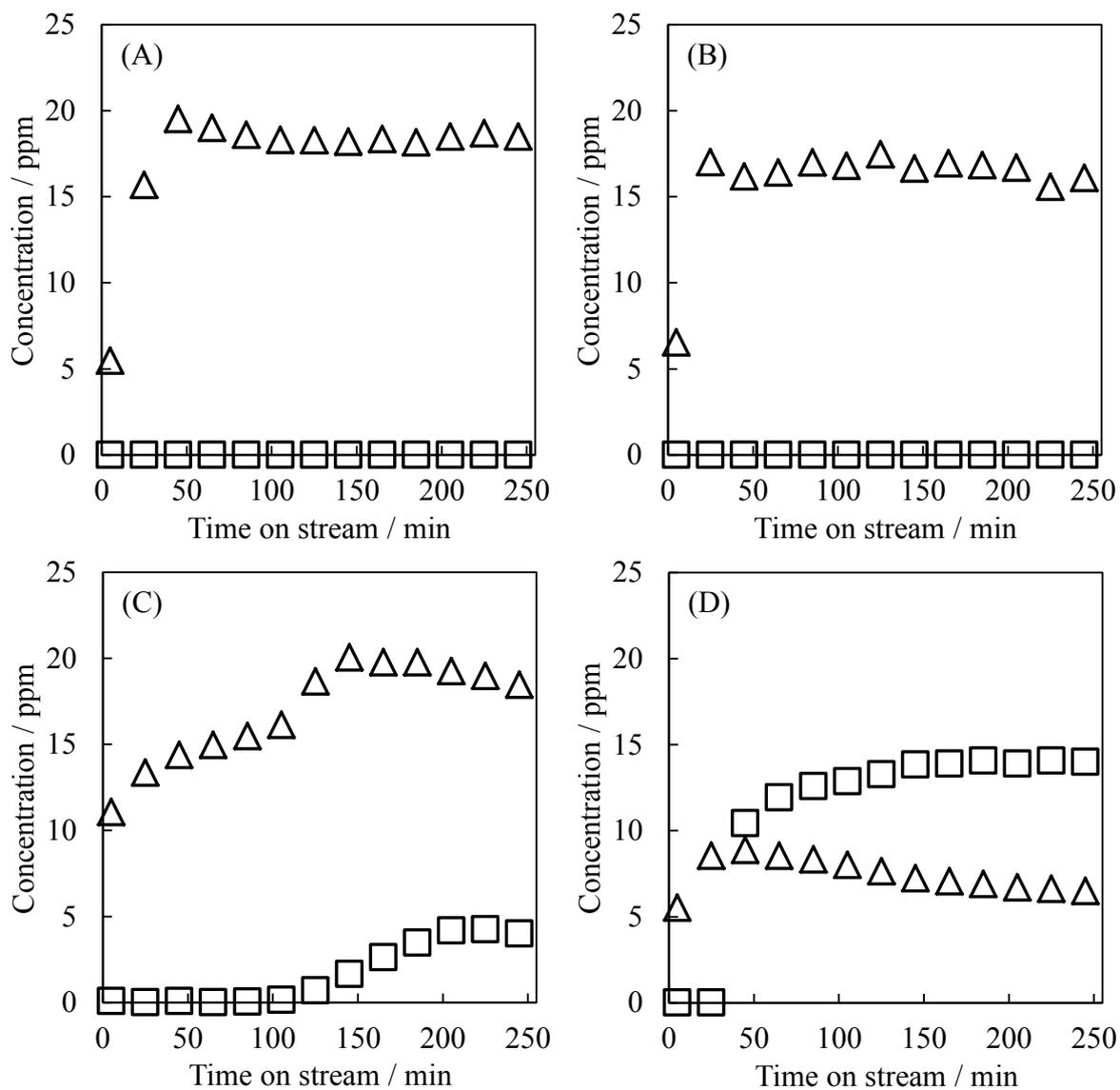
**Fig. 2-5**  
FTIR spectra of H-FAU-2.8 at 25°C after *tert*-butanethiol adsorption.



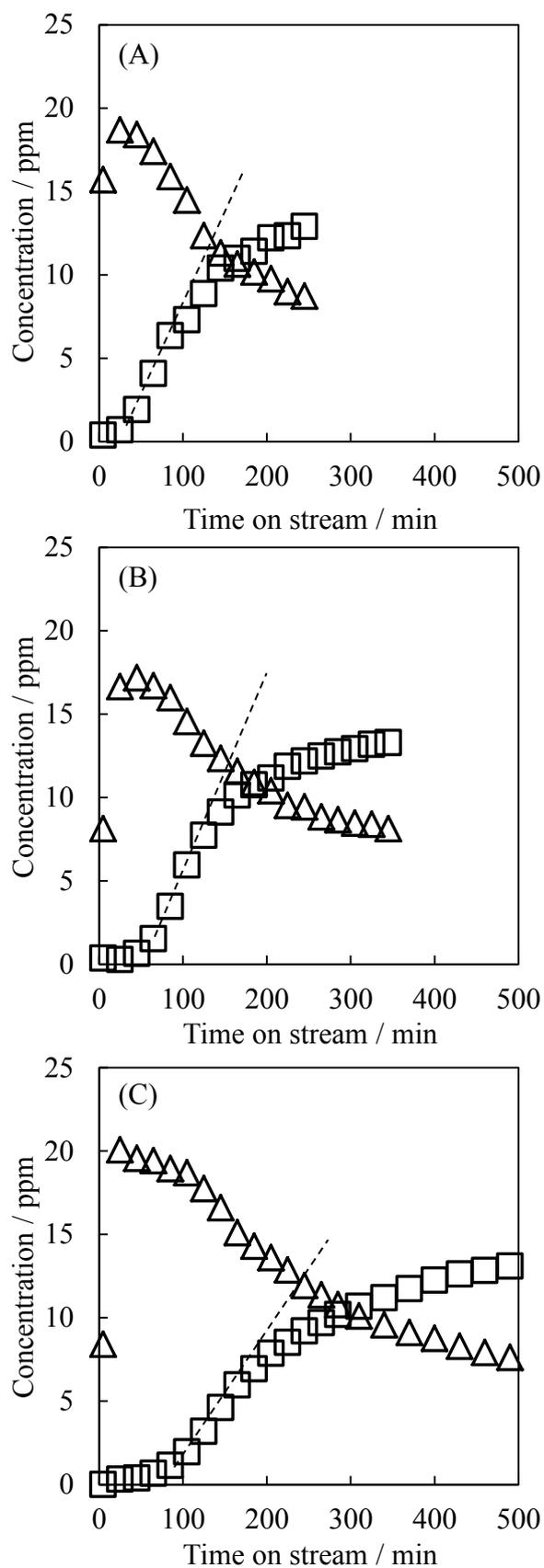
**Fig. 2-6**  
Reaction scheme of *tert*-butanethiol decomposition over zeolite.

**Fig. 2-7**

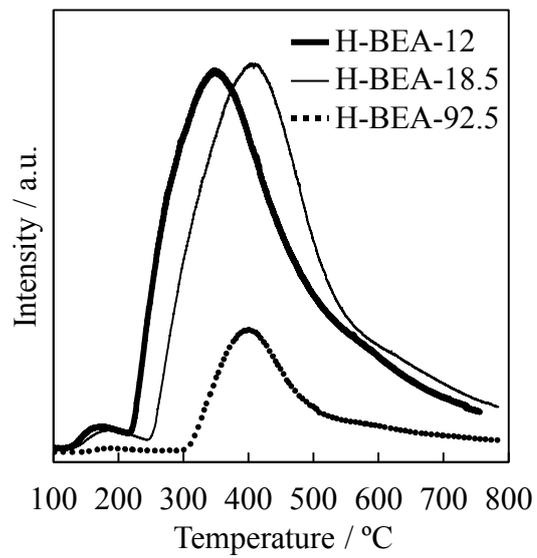
Change of concentrations of hydrogen sulfide ( $\Delta$ ) and *tert*-butanethiol ( $\square$ ) in the effluent gas for *tert*-butanethiol decomposition at 150°C over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) and  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (B). Reaction conditions: *tert*-butanethiol concentration = 20 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 100 mg.

**Fig. 2-8**

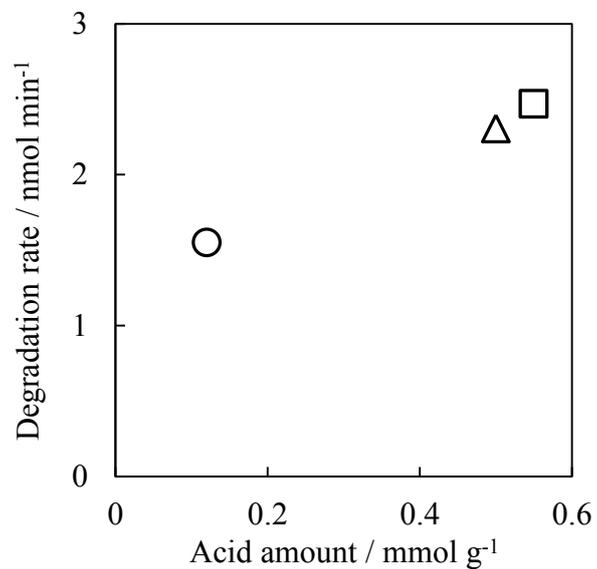
Change of concentrations of hydrogen sulfide ( $\Delta$ ) and *tert*-butanethiol ( $\square$ ) in the effluent gas for *tert*-butanethiol decomposition at 60°C over H-BEA-12 (A), H-FAU-2.8 (B), H-MFI-12.5 (C), and H-MOR-9.2 (D). Reaction conditions: *tert*-butanethiol concentration = 20 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 100 mg.

**Fig. 2-9**

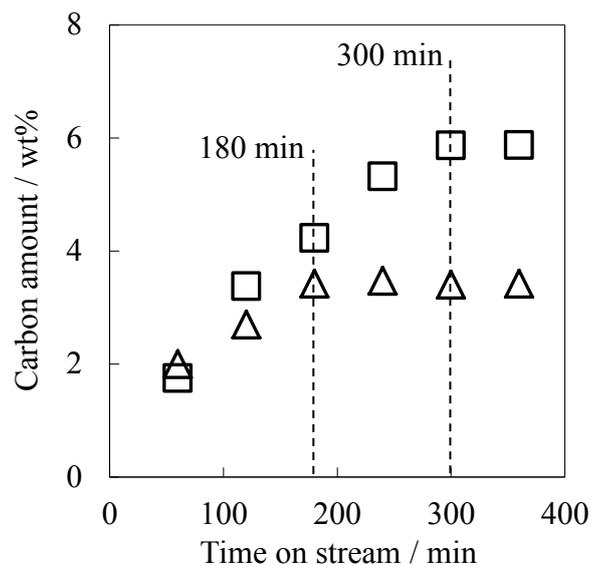
Change of concentrations of hydrogen sulfide ( $\triangle$ ) and *tert*-butanethiol ( $\square$ ) in the effluent gas for *tert*-butanethiol decomposition at 60°C over H-BEA-12 (A), H-BEA-18.5 (B), and H-BEA-92.5 (C). Reaction conditions: *tert*-butanethiol concentration = 20 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 20 mg.



**Fig. 2-10**  
Ammonia-TPD profiles of H-BEA-12, -18.5, -92.5.

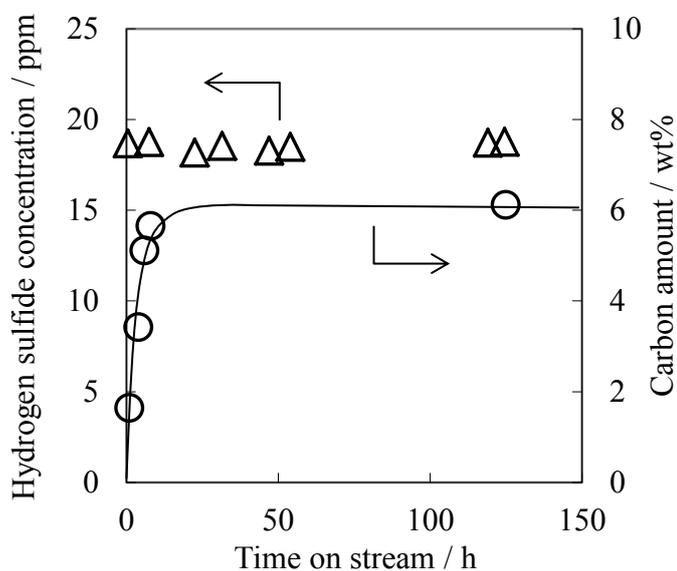


**Fig. 2-11**  
Relationship between acid amount and degradation ratio of *tert*-butanethiol decomposition at 60°C over H-BEA-12 (□), -18.5 (△), and -92.5 (○). Reaction conditions: *tert*-butanethiol concentration = 20 ppm, nitrogen balance; catalyst weight = 20 mg.



**Fig. 2-12**

Change of deposited carbon amount on the spent catalyst after *tert*-butanethiol decomposition at 60°C over H-BEA-12(□) and H-BEA-92.5 (△). Reaction conditions: *tert*-butanethiol concentration = 20 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 20 mg.



**Fig. 2-13**

Change of hydrogen sulfide concentration (△) and carbon amount on the spent catalyst (○) after *tert*-butanethiol decomposition at 150°C over H-BEA-92.5. Reaction conditions: *tert*-butanethiol concentration = 20 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 20 mg.



## 第3部

### 金属酸化物を用いたメタンチオールを直接分解

#### 3-1 緒言

メタンチオールは日本国内の都市ガスには含まれていないが、天然ガス中には最も多く存在する硫黄化合物であり、1-5ppm 程度混入している。このことから、メタンチオールの除去は分散型小型燃料電池発電システムを海外で使用する場合に無視することができないものである。メタンチオールも他の硫黄化合物と同様に工業的には水素化脱硫法を用いて除去することができる<sup>[1-4]</sup>。しかし、燃料電池用水素製造プロセスへ適用するには複雑なプロセスに起因する高いコストや頻繁な起動停止に対応することが難しいという欠点がある<sup>[5-7]</sup>。メタンチオールは天然ガス中の含有量が多いことから活性炭やゼオライトを用いた様々な吸着脱硫法が研究されてきた<sup>[8-21]</sup>。しかし、高性能な吸着剤を用いても十分な吸着容量の確保が難しいことから定期的に吸着剤を交換する必要がある<sup>[22-27]</sup>。メタンチオールの除去方法としては、吸着の他にも酸化、アルカリ処理、オレフィンの添加などの方法も報告されている<sup>[28-29]</sup>。しかし、これらの脱硫法も燃料電池用の水素製造プロセスへの適用は困難であり、可能な場合でも水素化と同様にコストの上昇、メンテナンス性の低下という問題を抱えている。

Ziolekらは450-550°Cでゼオライトを用いてメタンチオールの分解反応を検討し、炭化水素とチオフエンが生成することを報告している<sup>[30-31]</sup>。この論文で硫黄化合物の分解反応にはブレンステッド酸点が影響していることを報告していると結論付けている。また、最近では Huguet らが H-Y、H-フェリエライト、H-ZSM-5 などのゼオライトを用いて 500-600°C でメタンチオールを硫化水素と炭化水素に直接分解する反応を報告している<sup>[32-33]</sup>。しかし、このようにゼオライトのブレンステッド酸を利用した反応では反応温度が高く燃料電池の水素製造プロセスへの適用は難しい。これらのことから本研究ではゼオライトより安価であり、ルイス酸点、及び塩基点を有する金属酸化物を触媒に用いて、より低温でメタンチオールを硫化水素と炭化水素に直接分解する方法を検討した。

#### 3-2 実験方法

##### 3-2-1 触媒

メタンチオールの分解反応には Table 3-1 に示す各種金属酸化物を用いた。TiO<sub>2</sub>(JRC-TIO-12)、CeO<sub>2</sub>(JRC-CEO-1)、MgO(JRC-MGO-4)、SiO<sub>2</sub>(JRC-SIO-6)、ZrO<sub>2</sub>(JRC-ZRO2) は触媒学会が提供している参照触媒を用い、ZnO(ActiSorb S2)

はクラリアント触媒製を使用した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はSasol製の擬ペーマイトの水酸化アルミニウム(Catapal B)を空气中で2時間、600°Cで焼成することで得た。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は関東化学製を用いた。CaOは和光純薬工業製のCaCO<sub>3</sub>を空気雰囲気中で900°C、2時間焼成して得た。比表面積の異なるTiO<sub>2</sub>はTiO<sub>2</sub>(JRC-TIO-12)を空气中にて500、600、700、800°Cで2時間焼成することで調製した。

### 3-2-2 活性試験

活性試験は常圧固定層流通式反応器により行った。触媒は成型器でペレット状に固めた後、乳鉢を用いて砕き、篩にかけることで150-250 μmの粒径に整えた。整粒後の触媒500 mgを内径6 mmの石英管に充填し、前処理として500°Cで1時間、窒素ガスを流通させた。反応ガスには窒素で10ppmに希釈したメタンチオールを用い、ガス流量を500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>に設定し、連続して反応管に流通させた。硫黄化合物と炭化水素の濃度は、それぞれ水素炎光度検出器付きのガスクロマトグラフ(GC-FPD, GC-8APF, Shimadzu)と水素炎イオン化検出器付きのガスクロマトグラフ(GC-FID, GC-8AIF, Shimadzu)を用いて測定した。反応温度は300°Cと500°Cに設定し、反応管の出口ガスは反応挙動を確認するために10分ごとに240分間測定した。

メタンチオール分解反応の温度依存性は200-500°Cの温度範囲で測定した。温度依存性の測定を行う前に、反応挙動を安定させるための前処理として窒素で10ppmに希釈したメタンチオールを500°Cで18時間流通させた。ガス流量は前処理、測定共に500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>に設定した。測定は反応温度を500°Cから200°Cまで1°C min<sup>-1</sup>で低下させ、25°Cごとに反応管の出口ガスを採取して行った。

比表面積がメタンチオール分解反応に与える影響の検討は500-800°Cの温度範囲で焼成して様々な比表面積に調整したTiO<sub>2</sub>を用いて行った。活性試験は反応温度300°Cで実施し、温度変化による比表面積の変化を避けるため、前処理は行わなかった。硫黄化合物と炭化水素濃度の測定は240分間10分ごとに反応管の出口ガスを採取して行い、反応挙動が安定したところの硫黄化合物の濃度を測定値として得た。

メタンチオール分解反応の耐久試験はTiO<sub>2</sub>を用いて、反応温度300°Cと500°Cで100時間行った。反応挙動の違いを確認しやすくするため、触媒量はこれまでより少ない200 mgに設定し、石英管に充填した。メタンチオール濃度も10倍の100ppmに窒素で希釈して設定し、ガス流量200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>で反応管内に流通させた。

### 3-2-3 分析

触媒の比表面積は窒素吸着装置(BELSORP-mini, BEL Japan)を用いて、BET法

により測定した。測定の前処理は 150°C で 2 時間、真空下で行った。各触媒の結晶相は粉末 X 線回折分析装置(XRD, Ultima IV, Rigaku)を用いて行った。X 線源には Cu K $\alpha$  線を用いて 40 kV、40 mA で 2° min<sup>-1</sup> の速度で分析した。使用後の触媒は熱重量・示唆熱分析装置(TG-DTA, Thermo plus EVO II, Rigaku)により分析した。サンプル 15 mg を白金セルに充填し、30°C から 500°C まで 10°C min<sup>-1</sup> で昇温した。使用後の触媒は質量分析計(Q-mass, Omnistar, Pfeiffer vacuum)を備えた触媒分析器(BELCAT, BEL Japan)を用いて昇温酸化法でも分析した。サンプル 50 mg を石英管に充填し、ヘリウムで 20%に希釈した酸素流通下にて 30-500°C の温度範囲で測定した。昇温速度は 10°C min<sup>-1</sup> に設定した。また、使用後触媒上の炭素種と硫黄種は元素分析器(vario MICRO cube, Elementar Analysensysteme)でも分析した。錫ボートに 2 mg のサンプルを乗せ、ヘリウムで 20%に希釈した酸素流通下で 1400°C まで昇温した。元素分析の標準物質にはスルファニル酸(Merck)を用いた。

反応中の触媒表面への吸着種の分析はガラスセルを備えた透過型フーリエ変換赤外分光計(FTIR, FT/IR-4100, JASCO)を用いて行った。測定範囲は 1100-4000 cm<sup>-1</sup> に設定し、ガラスセルの窓材には CaF<sub>2</sub> 結晶を使用した。サンプルは約 0.2 mm の薄いディスク状に成型した TiO<sub>2</sub> を用いた。バックグラウンドを窒素で測定した後、TiO<sub>2</sub> のディスクをガラスセルに取り付け、500°C で 1 時間、窒素ガスを流通下で加熱してから 50°C まで冷却し、TiO<sub>2</sub> のスペクトルを測定した。吸着種の測定では、500°C で 1 時間、窒素ガスを流通下で加熱した吸着前の TiO<sub>2</sub> をバックグラウンドとした。吸着前の TiO<sub>2</sub> でバックグラウンドを測定した後、窒素で 100ppm に希釈したメタンチオールを 50°C で 30 分間ガラスセル内に流通させた。メタンチオール流通後、窒素でガラスセル内を置換して TiO<sub>2</sub> のディスクを 100、300、500°C でそれぞれ 30 分間加熱した。FTIR スペクトルは各温度から 50°C まで冷却し、窒素雰囲気中で測定した。

### 3-3 結果

#### 3-3-1 触媒

各金属酸化物触媒の比表面積を Table 3-1 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> の比表面積は 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 以上であり、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と CaO の比表面積は 10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 以下だった。また、TiO<sub>2</sub> の結晶相はアナターゼだった。

#### 3-3-2 300°C でのメタンチオール分解反応挙動

金属酸化物触媒を用いたメタンチオール分解の反応性と反応挙動を 300°C で測定した。Fig. 3-1 に 300°C で 240 分間行ったメタンチオールの分解反応挙動を示す。TiO<sub>2</sub> の場合、Fig. 3-1A に示すように 2ppm の硫化水素と 2ppm のジメチル

スルフィドが生成し、6ppm の未反応のメタンチオールが反応管出口ガス中から検出された。ZrO<sub>2</sub>(Fig. 3-1B)と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fig. 3-1C)では硫化水素はそれぞれ反応開始から 45 分後と 95 分後に検出され、その後は 240 分まで生成し続けた。ZrO<sub>2</sub> の場合、1ppm のジメチルスルフィドが反応開始直後から生成した。硫化水素、ジメチルスルフィドは共に時間の経過に伴い微増しながら 240 分後まで生成し続けた。未反応のメタンチオールは 8ppm が出口ガス中から検出された。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合は反応開始から 45 分後に出口ガス中のジメチルスルフィド濃度が急激に上昇した後、4ppm 弱に低下し、硫化水素吸着後は同量の硫化水素も検出された。未反応のメタンチオールは反応開始から 85 分後に検出され、3.5ppm で安定した。このような反応挙動は多成分吸着の破過曲線に類似しており、反応初期は未反応のメタンチオールと生成物が触媒上に吸着していることを示唆している。相対的に吸着力の弱いジメチルスルフィドは先に脱離し、その後、吸着力の強い未反応のメタンチオールと硫化水素が出口ガス中から検出されたと考えられる。また、反応中のメタンチオールの濃度は TiO<sub>2</sub> や ZrO<sub>2</sub> と比較して低い値だった。これらの結果は金属酸化物の種類によって異なる量の硫黄化合物が触媒上に吸着することを示している。

CeO<sub>2</sub> を用いたメタンチオール分解では Fig. 3-1D に示すように反応初期の 95 分間は硫黄化合物が検出されなかった。その後、ジメチルスルフィドが出口ガス中から検出され、240 分後には 2ppm に達した。硫化水素は 240 分間ずっと検出されなかった。ZnO(Fig. 3-1E)と La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fig. 3-1F)も同様の反応挙動を示した。反応初期はすべての硫黄化合物を吸着し、その後、それぞれ 4ppm と 3ppm のジメチルスルフィドが検出された。硫化水素が出口ガス中から検出されなかったことから、CeO<sub>2</sub>、ZnO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は硫化されやすい性質があり、生成した硫化水素は触媒を硫化するために使用されたと考えられる。また、未反応のメタンチオールは分子状で吸着していると考えられ、ジメチルスルフィドは反応性が低いため、触媒を硫化しない。従って、ジメチルスルフィドとメタンチオールが出口ガス中から検出されたことは金属酸化物の吸着容量に関係していることが示唆される。

SiO<sub>2</sub> はメタンチオール分解の活性を示さず、10ppm の未反応のメタンチオールがそのまま検出された。また、MgO、CaO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> も同様に活性がなかった。

### 3-3-3 500°C でのメタンチオール分解反応挙動

メタンチオールの分解反応は生成する硫化水素により触媒が硫化される可能性がある。触媒の硫化はメタンチオール分解の反応性を低下させる可能性が考えられる。一般的に触媒は温度が高いほど硫化されやすいため、反応温度を 500°C と高温に設定してメタンチオール分解の反応挙動を検討した。

Fig. 3-2 に  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  を用いた  $500^\circ\text{C}$  で 240 分間行ったメタンチオール分解の反応挙動を示す。 $\text{TiO}_2$ (Fig. 3-2A)を用いた場合、メタンチオールは硫化水素とメタンに完全に分解され、反応開始直後から 10ppm の硫化水素と 4-5ppm のメタンが検出された。 $\text{TiO}_2$  は反応初期から 240 分間メタンチオールを分解し続けた。この結果はメタンチオールに含まれるすべての硫黄種が  $\text{TiO}_2$  上で完全に硫化水素に転化したといえる。メタンチオール中の炭素の約半分はメタンに変化し、その他の炭化水素は反応管の出口ガス中からは検出されなかった。従って、触媒上に固体の炭素が残っていることが予想される。 $\text{TiO}_2$  と類似した反応挙動は  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と  $\text{MgO}$  でも確認された。しかし、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と  $\text{MgO}$  の転化率は  $\text{TiO}_2$  より低く、これは  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と  $\text{MgO}$  比表面積が  $\text{TiO}_2$  に比べて大幅に低いためだと考えられる。

$\text{CeO}_2$ (Fig. 3-2B)を用いた場合では、反応開始直後の 45 分間はメタンチオールは完全に分解され、硫黄化合物は検出されず、4-5ppm のメタンのみ検出された。硫化水素は反応開始から 65 分後に初めて検出された。その後、硫化水素の濃度は時間の経過に伴い増加した。これは  $\text{CeO}_2$  上でメタンチオールが硫化水素に分解され、そこで生成した硫化水素によって  $\text{CeO}_2$  が硫化されることを示唆している。反応開始直後の 45 分の間、硫化水素が検出されなかったことは  $\text{CeO}_2$  の硫化に使用されたためと考えられる。実際に、使用後の  $\text{CeO}_2$  は黒色をしているが、活性試験後に反応管から取り出すと、急激な発熱を伴いながら元の黄色に戻る。これは大気中の酸素と反応し、硫化物が酸化物に変化したことを意味している。同様の反応挙動は  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  でも観察され、硫化水素の破過点はそれぞれ 75 分、15 分、55 分だった。

$\text{TiO}_2$  と  $\text{CeO}_2$  を用いたときは反応開始直後からメタンが生成したのに対し、 $\text{SiO}_2$ (Fig. 3-2C)を用いたときではメタンは生成せず、メタンチオールが一定の濃度で検出された。このことから  $\text{SiO}_2$  にはメタンチオールの分解活性がないことがわかった。

様々な金属酸化物触媒を用いて活性試験を行った結果、 $\text{TiO}_2$  が高い活性を示した。また、 $\text{TiO}_2$  はメタンチオール分解によって生成する硫黄化合物に硫化されにくく、吸着の影響もほとんどなかった。そこで、 $\text{TiO}_2$  をメタンチオール分解触媒として選定し、様々な検討を行った。

#### 3-3-4 $\text{TiO}_2$ を用いたメタンチオール分解の温度依存性

Fig. 3-3 に  $\text{TiO}_2$  を用いたメタンチオール分解反応の  $200$ - $500^\circ\text{C}$  での温度依存性を示す。 $\text{TiO}_2$  上でメタンチオールを  $200^\circ\text{C}$  で分解することができた。メタンチオールの濃度は  $400^\circ\text{C}$  まで温度の上昇と共に増加した。硫化水素も同様に温度上昇に伴って増加し、 $400^\circ\text{C}$  以上でメタンチオールは完全に硫化水素に分解され

た。また、200-375°C の温度範囲では、ジメチルスルフィドが副生物として生成した。ジメチルスルフィド濃度は 200-325°C の範囲では温度上昇と共に増加し、325°C のときに最大量の 3ppm に達した。一方、325-400°C の範囲ではジメチルスルフィド濃度は温度の上昇に伴い、低下した。メタンは 275-400°C の範囲では温度と共に増加し、425°C 以上では約 4ppm で一定の量が検出された。これらの結果から、200-400°C の温度範囲で 2 種類の異なる反応が起きていると推測した。

### 3-3-5 TiO<sub>2</sub> を用いた活性点の検討

Table 3-2 に空気中で 500-800°C で焼成した TiO<sub>2</sub> の比表面積と結晶相を示す。一般的に TiO<sub>2</sub> の結晶相は空気中で高温の熱処理を行うとルチルに変化するが、本研究で用いた焼成後のサンプルの XRD パターンはすべてアナターゼを示した。各温度で焼成して得た TiO<sub>2</sub> の比表面積は焼成温度が高いほど小さくなった。比表面積の異なる TiO<sub>2</sub> を用いて 300°C で行った分解試験のメタンチオール転化率と比表面積の関係を Fig. 3-4 に示す。300°C でのメタンチオール転化率は比表面積に比例して増加した。これはメタンチオールの分解反応が TiO<sub>2</sub> の触媒表面で起きていることを示している。

TiO<sub>2</sub> 表面に形成された反応中間体を FTIR を用いて分析した。メタンチオール中の硫黄原子は TiO<sub>2</sub> のチタン原子部分に化学吸着することが知られている<sup>[34]</sup>。また、メタンチオール中の S-H 結合は 150 K で開裂し、解離した水素原子は TiO<sub>2</sub> の酸素原子上に結合する<sup>[35]</sup>。したがって、本研究では TiO<sub>2</sub> 上の O-H 赤外吸収バンドの変化を測定した。Fig. 3-5 に 500°C で 1 時間前処理を行った TiO<sub>2</sub> の FTIR スペクトルを示す。TiO<sub>2</sub> 上には 2 つの O-H 伸縮振動による吸収バンドがそれぞれ 3670 cm<sup>-1</sup> と 3720 cm<sup>-1</sup> に観測された。3670 cm<sup>-1</sup> のバンドはブリッジ OH 基であり、3720 cm<sup>-1</sup> のバンドはエッジの OH 基である<sup>[36]</sup>。Fig. 3-6 にメタンチオールを吸着させた前後の TiO<sub>2</sub> の差スペクトルを示す。各スペクトルは 50°C でのメタンチオール吸着の後、測定前に 100、300、500°C で熱処理を行った後、再び 50°C に冷却し測定した。メタンチオール吸着後の熱処理温度が 100°C のときは 3720 cm<sup>-1</sup> に表示される O-H 伸縮振動バンドの強度が減少し、約 3670 cm<sup>-1</sup> の O-H 伸縮振動バンドが増大した。また、1620 cm<sup>-1</sup> の H-O-H 変角振動のバンドが新たに現れた。3670 cm<sup>-1</sup> と 1620 cm<sup>-1</sup> に現れた伸縮振動と変角振動の 2 つの吸着バンドは新しい OH 基が形成されたことを示している<sup>[37-38]</sup>。この新しい OH 基の吸着バンドの強度は熱処理温度が上昇するとともに減少し、500°C で熱処理を行うとほぼ消失した。この結果より、メタンチオール分解反応には TiO<sub>2</sub> 上の OH 基が関与して進行しているといえる。

### 3-3-6 TiO<sub>2</sub> を用いた長時間試験

耐久性試験を一定温度で行った。活性の変化がわかりやすいように、反応ガス中のメタンチオール濃度は 100ppm に設定した。耐久性試験の反応温度は 300、500°C とし、比表面積の影響が出ないように TiO<sub>2</sub> は使用前に 500°C で焼成した。

Fig. 3-7 に TiO<sub>2</sub> を用いて 300°C と 500°C で 100 時間の耐久性試験を行った際のメタンチオール転化率の変化を示す。反応温度 300°C での反応開始直後のメタンチオール転化率は約 65% で 3 時間後に 70% に増加した。その後は転化率を維持し続け、100 時間後もメタンチオール転化率は 70% だった。一方、反応温度 500°C の場合は反応開始直後のメタンチオール転化率が 100% に達した。しかし、メタンチオール転化率は 16 時間後に 66% まで急激に低下し、その後も徐々に減少していった。100 時間後のメタンチオール転化率は最終的に 41% まで低下した。Fig. 3-3 によると、200-375°C の反応温度では TiO<sub>2</sub> 上でメタンチオールは硫化水素とジメチルスルフィドに転化する。そこで生成物の濃度変化について検討した。

Fig. 3-8 は 300°C で耐久性試験を行った際に出口ガス中に含まれるメタンチオール、硫化水素、ジメチルスルフィド、メタン濃度の変化を表している。反応開始直後は約 38ppm のジメチルスルフィドと約 40ppm の硫化水素が連続して生成した。メタンは 100 時間の間、一度も検出されなかった。Fig. 3-9 にメタンチオール、硫化水素、ジメチルスルフィド、メタンの 500°C での耐久試験における濃度変化を示す。反応初期は約 70ppm の硫化水素が生成したが、時間の経過と共に反応管出口ガス中の硫化水素濃度は減少した。硫化水素生成量の減少は Fig. 3-7 に示すメタンチオール転化率の減少と同様の傾向を示した。反応初期にはメタンチオールは検出されなかったが、16 時間後には 33ppm になり、その後は時間の経過と共に濃度は増加した。さらに、約 27ppm のメタンが反応開始直後に生成したが、出口ガス中のメタン濃度も時間の経過に伴い低下した。反応温度 500°C ではジメチルスルフィドが反応管出口ガス中から検出されることはなかった。

### 3-3-7 TiO<sub>2</sub> 上の固体生成物の分析

300°C と 500°C で 100 時間行った耐久性試験の使用後の TiO<sub>2</sub> を TG-DTA、TPO、元素分析により分析した。300°C での使用後触媒の TG-DTA 結果からは 100°C 以下に発熱ピークを伴う吸着水に由来する重量減少が確認されたが、その他の重量減少や示差熱のピークは見られなかった。元素分析でも 300°C での使用後 TiO<sub>2</sub> から検出された炭素含有量は 0.01wt% 以下だった。

500°C で行った耐久性試験の使用後触媒の TG-DTA と TPO 分析結果を Fig. 3-10 に示す。TG-DTA の結果からは Fig. 3-10A に示すように TG-DTA の結果から 100°C、200°C、400°C 付近に 3 段階の重量減少が観察された。最初の吸熱を伴う 100°C

付近の重量減少は 300°C での使用後触媒の分析結果と同様に大気中の吸着水の脱離によるものである。200°C と 400°C 付近の重量減少は大きな発熱ピークを伴っていた。TPO 分析結果からは Fig. 3-10B に示すように、 $m/z = 18(\text{H}_2\text{O})$ 、 $m/z = 44(\text{CO}_2)$ 、 $m/z = 64(\text{SO}_2)$ の脱離ピークが、それぞれ 100°C、400°C、200°C 付近に現れた。TPO の結果と併せて考慮すると TG-DTA で観測された 200°C と 400°C 付近の発熱を伴う重量減少は  $\text{TiO}_2$  上の炭素種と硫黄種の酸化による脱離によるものだと考えられる。また、TG-DTA 結果は 500°C での耐久性試験の間に  $\text{TiO}_2$  上へ 10.8wt%の炭素種が形成されることを示した。

Table 3-3 と Table 3-4 に 100 時間での耐久試験時の生成物中及び触媒上に含まれる炭素と硫黄の重量及びマテリアルバランスをまとめた。原料中の炭素と硫黄元素の総含有量はそれぞれ 147 mg と 392 mg である。反応温度 300°C における未反応のメタンチオールと生成された硫化水素に含まれる総炭素元素量はそれぞれ 44 mg と 110 mg だった。メタンチオールから硫化水素とジメチルスルフィドに転化した硫黄元素量は 158 mg と 147 mg であり、未反応のメタンチオールには 117 mg の硫黄元素量が含まれていた。300°C での炭素と硫黄元素の総重量バランスはそれぞれ 105%と 108%だった。

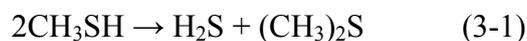
一方、反応温度 500°C でのメタンチオール分解反応では未反応のメタンチオール中から 59 mg、生成したメタン中から 29 mg の炭素が検出された。 $\text{TiO}_2$  上に蓄積した炭素量は TG-DTA 結果から 54 mg と算出された。未反応のメタンチオールと生成した硫化水素中の硫黄元素量はそれぞれ 158 mg と 180 mg だった。使用後の  $\text{TiO}_2$  の硫黄種は TG-DTA 結果によると 11 mg だった。反応温度 500°C での炭素と硫黄の重量バランスはそれぞれ 98%と 92%だった。TG-DTA 結果より算出された使用後  $\text{TiO}_2$  上の炭素と硫黄量はメタンチオール転化率から予測された量とほぼ等しい値となった。従って、炭素種と硫黄種は 500°C でメタンチオール分解反応を行うと触媒上に蓄積することがわかった。

### 3-4 考察

#### 3-4-1 低温での反応

$\text{TiO}_2$  を用いて行ったメタンチオール分解反応の場合、200-250°C の温度範囲では Fig. 3-3 に示すように、ほぼ同量の硫化水素とジメチルスルフィドが同時に生成し、メタンは反応管出口ガスから検出されなかった。このことからメタンチオールは Eq. 3-1 に示す不均化反応により硫化水素とジメチルスルフィドに分解されたと考えられる。反応温度 300°C のとき、この反応は活性が低下することなく  $\text{TiO}_2$  上で 100 時間連続して起きた。Fig. 3-7 では硫化水素とジメチルスルフィドの生成量にはわずかな差があったが、これは生成物が  $\text{TiO}_2$  上に吸着したためと考えられる。実際に、H-ZSM5、H-Y、H-フェリエライトの各ゼオライトを

用いたメタンチオール分解でも同様の反応経路が Huguët らにより報告されている<sup>[37]</sup>。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  上でも同様の反応が起きることが報告されている<sup>[39]</sup>。しかし、これらの報告内ではメタンチオール分解反応の活性点については触れていない。

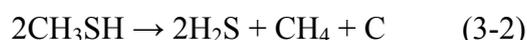


Eq. 3-1 に示す  $300^\circ\text{C}$  でのメタンチオールの不均化反応の平衡転化率は 75.2% である。それに対し、本研究で実測した転化率は 51.8% だった。また、 $200\text{-}500^\circ\text{C}$  の温度範囲における Eq. 3-1 の平衡転化率は 77.4-70.1% の範囲であり、温度上昇に伴ってゆるやかに低下する。このことは本研究で実験的に得られた転化率は化学平衡の制約の範囲内で進行していることを示している。

また、メタンチオールの不均化反応は  $250^\circ\text{C}$  以下で起きるため、チタン原子上に吸着した  $\text{S-CH}_3$  中の  $\text{C-S}$  結合も  $250^\circ\text{C}$  以下で開裂すると考えられる。Liu らは X 線光電子分光分析(XPS)の測定結果に基づいてメタンチオールの  $\text{C-S}$  結合は  $\text{TiO}_2$  上で 500 K で開裂すると報告している<sup>[34]</sup>。加えて、 $\text{C-H}$  結合の結合エネルギーは  $\text{C-S}$  結合より強いため、生成したメチルラジカルは近くにある吸着  $\text{S-CH}_3$  と結合し、ジメチルスルフィドの生成をもたらす可能性が高い<sup>[40]</sup>。これらのことを踏まえ、Fig. 3-11 に示す低温での反応スキームを推測した。 $200\text{-}250^\circ\text{C}$  程度の温度範囲では  $\text{TiO}_2$  上に  $\text{C-S}$  が切断して生成したメチルラジカルと  $\text{C-S}$  結合の切断していない吸着  $\text{S-CH}_3$  が存在することが予測される。従って、生成したメチルラジカルは吸着している  $\text{S-CH}_3$  と結合し、ジメチルスルフィドを形成したと考えられる。これらの結果から、 $300^\circ\text{C}$  でのメタンチオール分解反応の主生成物は硫化水素とジメチルスルフィドであるといえる。

### 3-4-2 高温での反応

$400\text{-}500^\circ\text{C}$  の高い温度範囲では Fig. 3-3 に示すように硫化水素とメタンが約 2:1 のモル比で生成し、ジメチルスルフィドは反応管出口ガス中から検出されなかった。この結果から反応経路を予測すると、Eq. 3-2 に示すように、メタンチオールは硫化水素、メタン、触媒上に堆積する炭素種に分解されることが考えられる。Fig. 3-7 と Fig. 3-9 では反応初期のメタンチオールの転化率が 100% であるにもかかわらず、硫化水素とメタンの濃度は比較的低い。これは  $500^\circ\text{C}$  での分解反応の場合はメタンチオール由来の炭素種と硫黄種が副生物として  $\text{TiO}_2$  上に堆積することを示唆している。従って、析出した炭素種が原因となり、活性点が減少することで触媒の劣化が引き起こされると考えられる。



Eq. 3-2 に示すメタンチオール分解の平衡転化率は 500°C のときに 99.1%であり、本研究で実測した転化率は平衡に達した。Eq. 3-2 の 200-500°C の温度範囲における平衡転化率は温度上昇に伴って 99.4%から 99.1%に緩やかに低下する。そのため、400°C 以下の転化率の減少は化学平衡による制限ではなく、Eq. 3-2 の反応速度の低下に由来している。また、上述したように、低温域で起きる Eq. 3-1 の不均化反応は化学平衡の制約を受けていない。従って、Fig. 3-3 に示されるように、300°C 以下の低温では不均化反応のみが進行しているため、ジメチルスルフィド濃度が温度上昇に伴い上昇すると考えられる。しかし、Eq. 3-2 の分解反応も温度が上昇すると併発する。そのため、350°C 以上では Eq. 3-2 の反応が支配的になり、ジメチルスルフィド濃度が減少する。このことは温度に依存して支配的な反応経路が異なることを示唆している。このような 300°C と 500°C 付近の 2 つの反応はこれまでも Huguet らや Ziolkowski らなどにより、ゼオライトを触媒に用いて議論されている<sup>[30-32]</sup>。しかし、メタンチオール分解時に析出する炭素種による触媒劣化については言及していない。本研究では TG-DTA により測定された TiO<sub>2</sub> に蓄積した炭素と硫黄の量が化学量論的に合致していることから、500°C 付近の高温では反応中にメタンチオール中の炭素が触媒上に析出することで活性低下を引き起こすことを明らかにした。

このように 500°C での活性試験結果からメタンチオールは硫化水素、メタン、炭素種に分解される。Fig. 3-12 に高温でのメタン生成の反応スキームを示す。FTIR により反応中の吸着種を測定したところ、Fig. 3-6 に示す通り 50°C でのメタンチオール吸着後に新しく現れた OH 基の吸収バンドは 500°C で熱処理を行うと消失した。これは TiO<sub>2</sub> 上の OH 基が反応に寄与していることを表しており、チタン原子に吸着した S-CH<sub>3</sub> 中の C-S 結合が切断した後、メチルラジカルを形成し、TiO<sub>2</sub> 上の OH 基と反応することでメタンを生成することを示唆している。従って、500°C でのメタンチオール分解ではメタンが炭化水素生成物として検出される。また、炭素と硫黄元素を含む固体の堆積物は生成されたガス濃度に依存して TiO<sub>2</sub> 上に一定量蓄積されると考えられる。

これまでに述べたように TiO<sub>2</sub> を用いたメタンチオールの分解反応は高温では炭素析出による活性の低下が起こる。一方、低温では安定してメタンチオールを分解することができたが、ジメチルスルフィドが副生物として検出された。従って、触媒活性の低下が起こらない 300°C 付近の低温での完全なメタンチオールの硫化水素への分解が求められるが、それらは今後の課題である。

### 3-5 結言

反応温度 500°C で金属酸化物触媒を用い、メタンチオールを硫化水素に分解

することができた。その中でも  $\text{TiO}_2$  は高い比表面積を有するために最も活性が高かった。 $\text{TiO}_2$  を用いて分解反応の温度依存性を測定したところ、200-250°C の温度範囲ではメタンチオールの不均化反応により、硫化水素とジメチルスルフィドが約 1:1 のモル比で生成された。300°C での触媒反応は 100 時間安定しており、反応中の  $\text{TiO}_2$  表面への炭素と硫黄の析出は確認されなかった。一方、反応温度 400-500°C の範囲では硫化水素とメタンが約 2:1 のモル比で生成した。500°C で行った 100 時間の耐久性試験ではメタン転化率は時間の経過と共に低下し、 $\text{TiO}_2$  表面への炭素析出によって触媒の劣化が起きた。これらのことから、 $\text{TiO}_2$  を用いたメタンチオールの直接分解反応には温度に依存して 2 種類の反応経路が存在することが明らかとなった。

### 参考文献

- [1] L. Koottungal, *Oil Gas J.* 105 (2007) 18.
- [2] K. Foeger, K. Ahmed, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2149.
- [3] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
- [4] V.C. Srivastava, *RSC Adv.* 2 (2012) 759.
- [5] H. Uchida, *Oil Gas J.* 74 (1976) 131.
- [6] N.D. McNamara, G.T. Neumann, E.T. Masko, J.A. Urban, J.C. Hicks, *J. Catal.* 305 (2013) 217.
- [7] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Catalysis, Sci. Tech.* 11 (1996) 1.
- [8] A.J. Hernandez-Maldonado, G. Qi, R.T. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 212.
- [9] A.B.S. H. Salem, H.S. Hamid, *Chem. Eng. Technol.* 20 (1997) 342.
- [10] S. Haji, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6933.
- [11] A. Zou, X. Ma, C. Song, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4699.
- [12] C.O. Ania, T.J. Bandosz, *Carbon* 44 (2006) 2404.
- [13] G. Radman, M. Nassar, *Adsorp. Sci. Technol.* 15 (1997) 311.
- [14] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 207.
- [15] Y. Sano, K.H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 219.
- [16] S. Kumagai, H. Ishizawa, Y. Toida, *Fuel* 89 (2010) 365.
- [17] C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 211.
- [18] C. Loberde-Boutet, G. Joly, A. Nicolaos, M. Thomas, P. Magnoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8111.
- [19] A.J. Hernandez-Maldonado, R.T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3103.
- [20] C. Song, *Catal. Today* 77 (2002) 17.
- [21] J.L. Sotelo, M.A. Uguina, V.I. Aguada, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1579.

- [22] G. Liu, J.A. Rodrigues, Z. Chang, J. Hrbek, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9883.
- [23] S. Satokawa, T. Ohnuki, T. Takahiro, K. Urasaki, T. Kojima, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 53 (2010) 83.
- [24] S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 145 (2003) 399.
- [25] M. Seredych, T.J. Bandosz, *Energy Fuels* 23 (2009) 3737.
- [26] Y. Yang, H. Lu, P. Jiang, C. Li, *Carbon* 45 (2007) 3042.
- [27] D.J. Pack, A.B. Chesnoy, *Hydrocarbon Processing* 86 (2007) 47.
- [28] K.M. Brown, W.K.T. Gleim, P. Urban, *Oil Gas J.* 57 (1959) 73.
- [29] P. Briot, R. Cadours, S. Drozd, F. Lecomte, US Patent (2007) 0193925.
- [30] M. Ziolek, P. Decyk, J. Czyzniewska, H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1625.
- [31] M. Ziolek, P. Decyk, M. Derewinski, J. Haber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 46 (1989) 305.
- [32] E. Huguet, B. Coq, R. Durand, C. Leroi, R. Cadours, V. Hulea, *Appl. Catal. B: Environ.* 134-135 (2013) 344.
- [33] V. Hulea, E. Hyguet, C. Cammarano, A. Lacarriere, R. Durand, C. Leroi, R. Cadours, B. Coq, *Appl. Catal. B: Environ.* 144 (2014) 547.
- [34] G. Liu, J.A. Rodriguez, Z. Chang, J. Hrbek, L. Gonzalez, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9883.
- [35] A. Travert, O.V. Manoilova, A.A. Tsyganenko, F. Mauge, J.C. Lavalley, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1350.
- [36] K.S. Finnie, D.J. Cassidy, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, *Langmuir* 17 (2001) 816.
- [37] Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng, T. Yonezawa, K. Koumoto, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 608.
- [38] B. Klingenberg, M.A. Vannice, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2755.
- [39] V.Y. Mashkin, V.R. Grunvald, V.N. Yakovleva, B.P. Borodin, V.I. Nasteka, *React. Kinet. Catal. Lett.* 44 (1991) 475.
- [40] D.R. Lide (Eds.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition, CRC Press, Boca Raton, 2000, pp. 9-53.

**Table 3-1**  
Metal oxides used as a catalyst for methanethiol decomposition

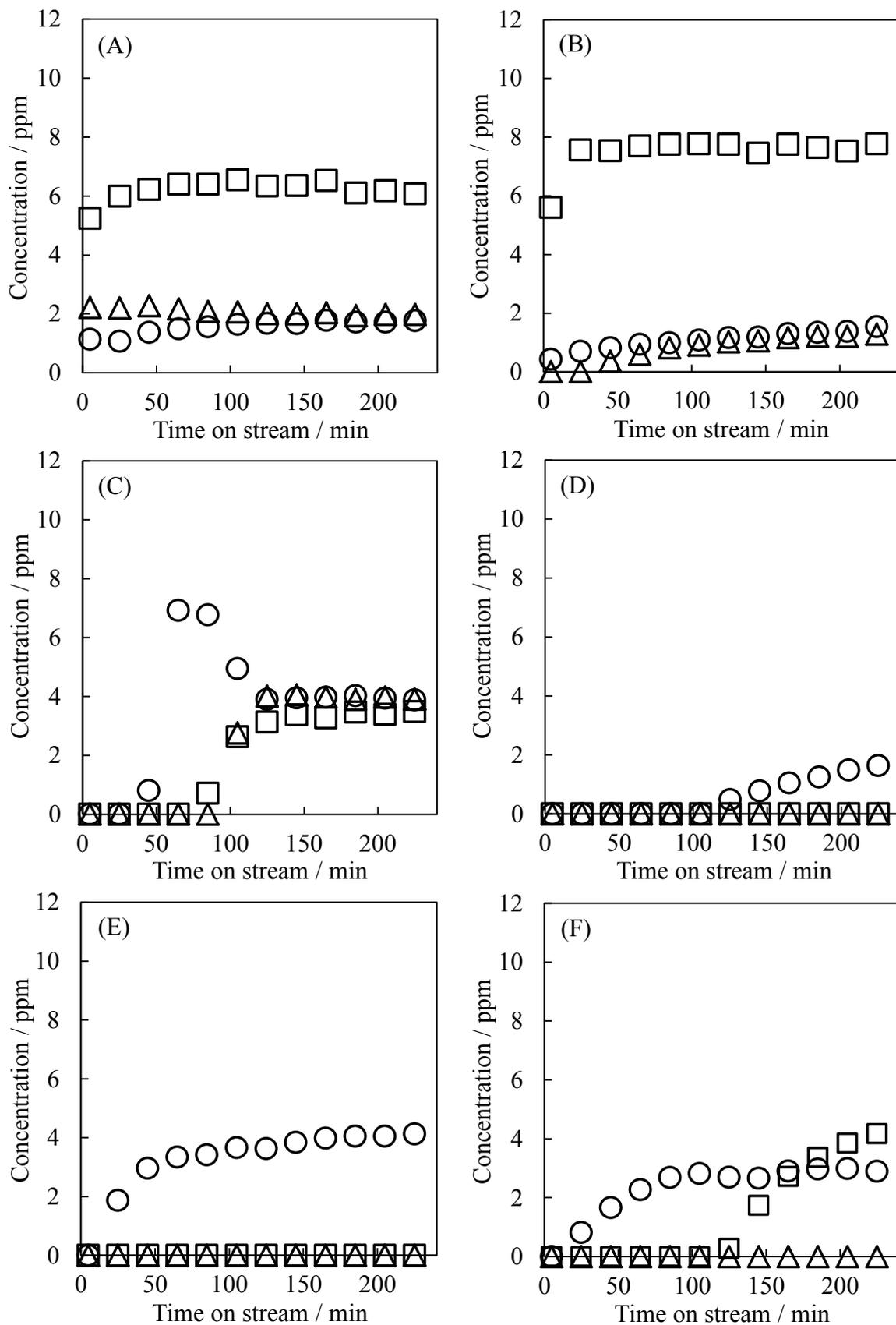
Catalyst	SSA <sup>a</sup> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Product and manufacturer
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	224	Catapal B, Sasol Ltd.
CeO <sub>2</sub>	133	JRC <sup>c</sup> -CEO-1, Catalysis Society of Japan
MgO	35	JRC <sup>c</sup> -MGO-4, Catalysis Society of Japan
SiO <sub>2</sub>	110	JRC <sup>c</sup> -SIO-6, Catalysis Society of Japan
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	Kanto Chemical Co. Inc.
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	Kanto Chemical Co. Inc.
TiO <sub>2</sub>	95	JRC <sup>c</sup> -TIO-12, Catalysis Society of Japan
ZrO <sub>2</sub>	92	JRC <sup>c</sup> -ZRO-2, Catalysis Society of Japan
ZnO	41	ActiSorb S2, Clariant Catalysts (Japan) K. K.
CaO <sup>d</sup>	10	Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

<sup>a</sup> Specific surface area was obtained by the BET method with nitrogen adsorption.

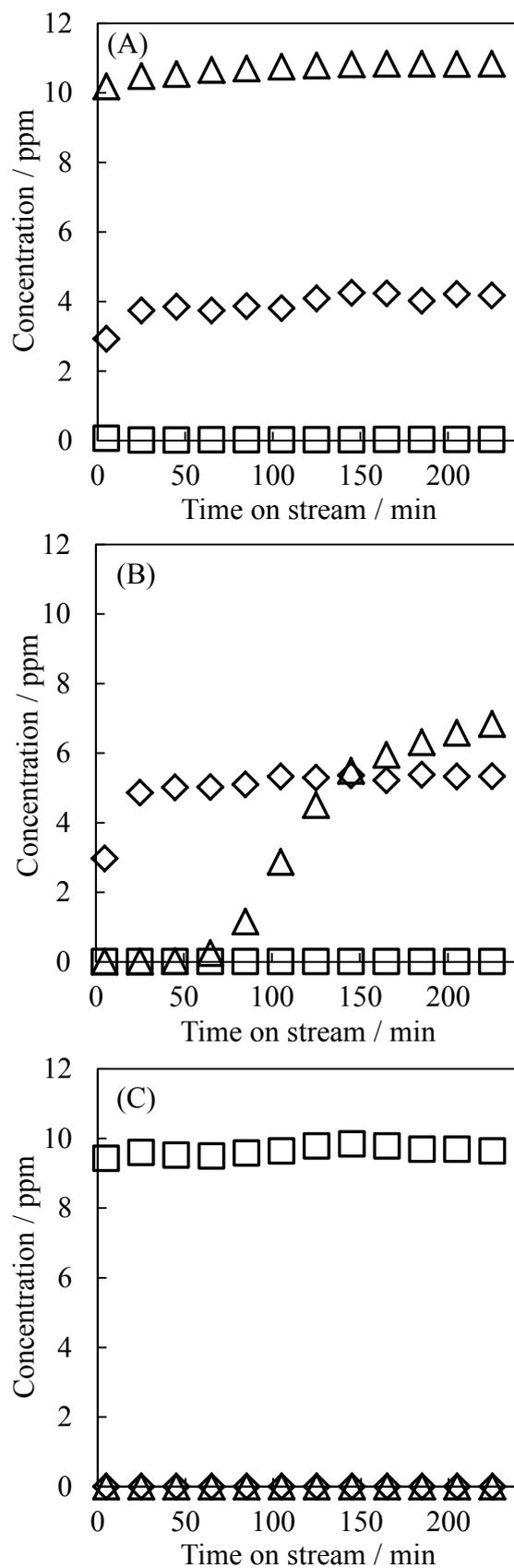
<sup>b</sup> Calcined at 600°C for 2 h.

<sup>c</sup> JRC: Japan Reference Catalyst.

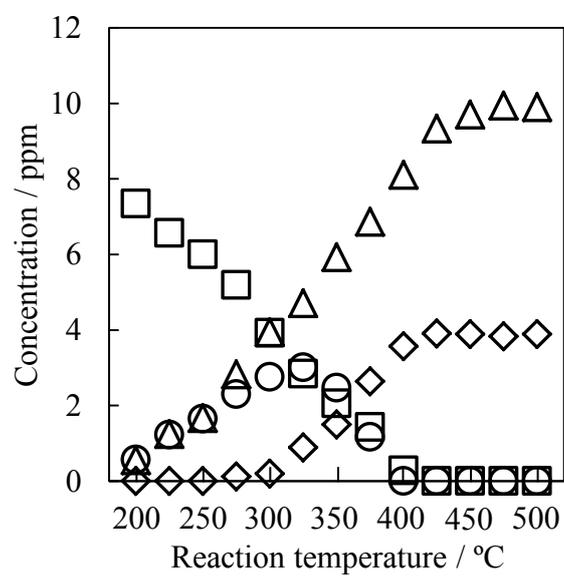
<sup>d</sup> Prepared by the calcination of CaCO<sub>3</sub> at 900°C for 2 h.

**Fig. 3-1**

Change of concentrations of methanethiol (□), hydrogen sulfide (△), and dimethyl sulfide (○) in the effluent gas for methanethiol decomposition over  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{ZrO}_2$  (B),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C),  $\text{CeO}_2$  (D),  $\text{ZnO}$  (E), and  $\text{La}_2\text{O}_3$  (F) at 300°C. Reaction conditions: methanethiol concentration = 10 ppm, nitrogen balance; gas flow rate =  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; catalyst weight = 500 mg.



**Fig. 3-2** Change of concentrations of methanethiol ( $\square$ ), hydrogen sulfide ( $\triangle$ ), and methane ( $\diamond$ ) in the effluent gas for methanethiol decomposition over  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{CeO}_2$  (B), and  $\text{SiO}_2$  (C) at  $500^\circ\text{C}$ . Reaction conditions: methanethiol concentration = 10 ppm, nitrogen balance; gas flow rate =  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; catalyst weight = 500 mg.

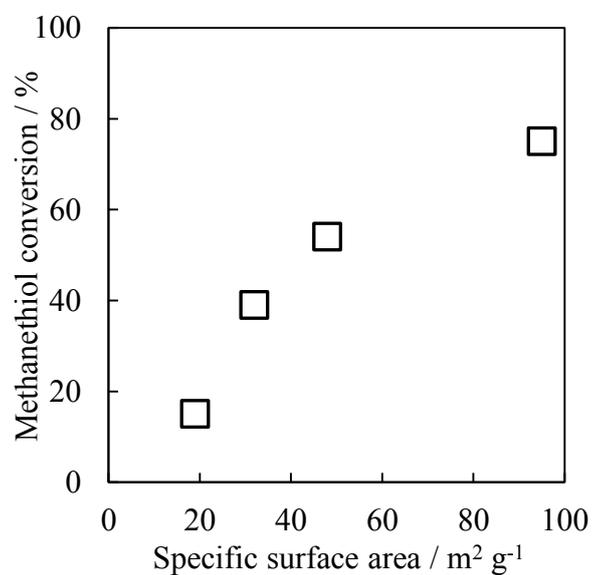
**Fig. 3-3**

Temperature dependence of concentrations of methanethiol (□), hydrogen sulfide (△), dimethyl sulfide (○), and methane (◇) in the effluent gas for methanethiol decomposition over  $\text{TiO}_2$  at 200-500°C. Reaction conditions: methanethiol concentration = 10 ppm, nitrogen balance; gas flow rate =  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; catalyst weight = 500 mg.

**Table 3-2**  
Properties of TiO<sub>2</sub> after the calcination at various temperatures

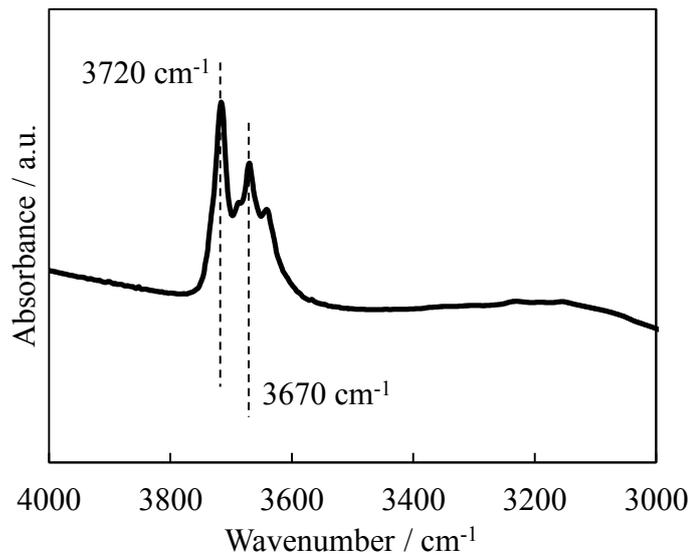
Calcination temperature / °C	SSA <sup>a</sup> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Crystalline phase
500	95	Anatase
600	48	Anatase
700	32	Anatase
800	19	Anatase

<sup>a</sup> Specific surface area was obtained by the BET method with nitrogen adsorption.

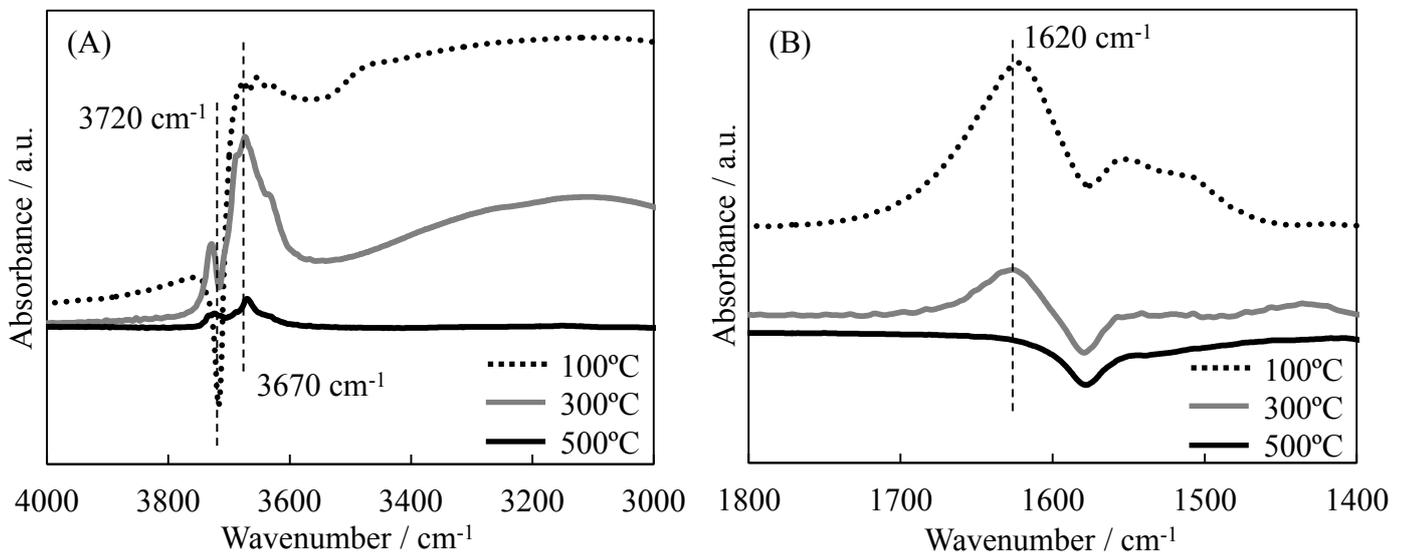


**Fig. 3-4**

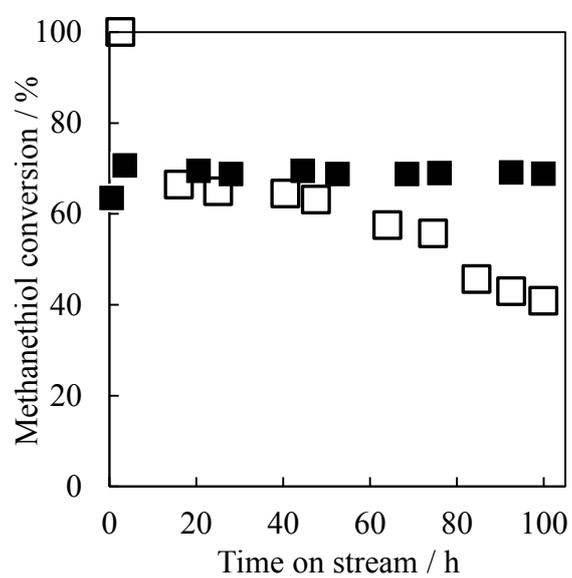
Effect of specific surface area of TiO<sub>2</sub> on methanethiol conversion at 300°C for methanethiol decomposition. Reaction conditions: methanethiol concentration = 10 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 500 mg.



**Fig. 3-5**  
FTIR spectra at 50°C of TiO<sub>2</sub> after the pretreatment at 500°C.

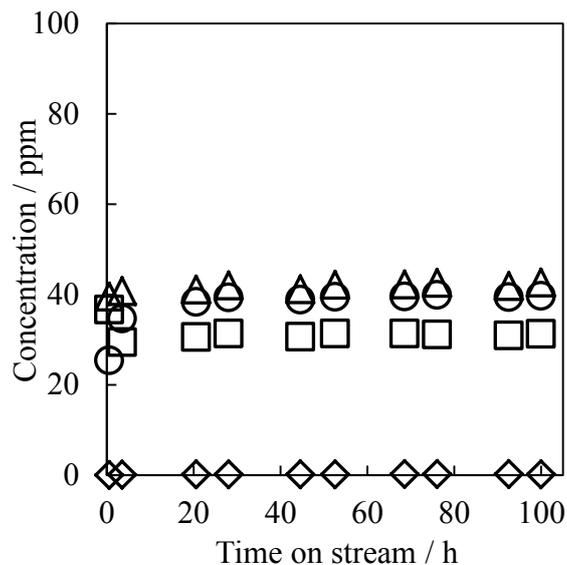


**Fig. 3-6**  
FTIR spectra at 50°C of TiO<sub>2</sub> with the heat treatment at 50°C, 300°C, and 500°C after the adsorption of methanethiol at 50°C: 3000-4000 cm<sup>-1</sup> (A), 1400-1800 cm<sup>-1</sup> (B).

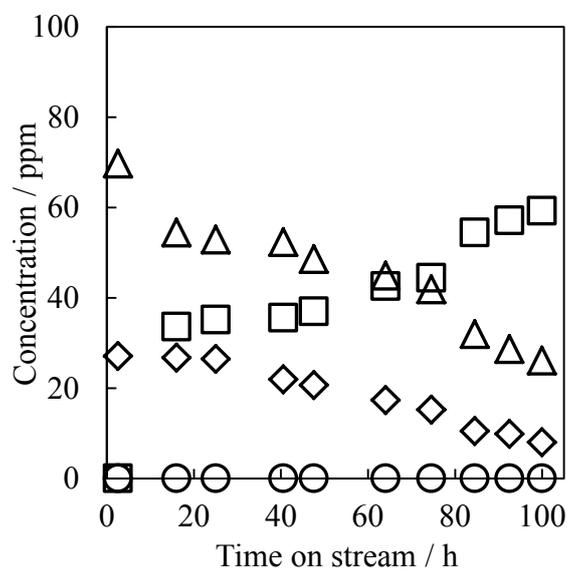


**Fig. 3-7**

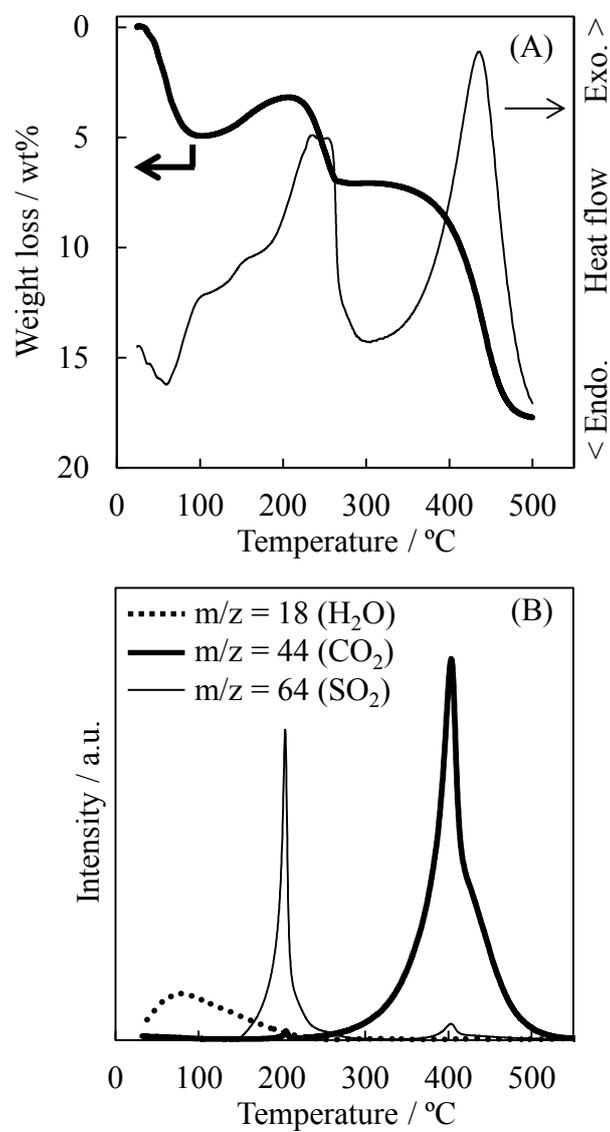
Change of methanethiol conversion as a function of time over  $\text{TiO}_2$  at 300°C (■) and 500°C (□). Reaction conditions: methanethiol concentration = 100 ppm, nitrogen balance; gas flow rate =  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; catalyst weight = 200 mg.

**Fig. 3-8**

Change of concentrations of methanethiol (□), hydrogen sulfide (△), dimethyl sulfide (○), and methane (◇) as a function of time over  $\text{TiO}_2$  at 300°C. Reaction conditions: methanethiol concentration = 100 ppm, nitrogen balance; gas flow rate =  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; catalyst weight = 200 mg.

**Fig. 3-9**

Change of concentrations of methanethiol (□), hydrogen sulfide (△), dimethyl sulfide (○), and methane (◇) as a function of time over  $\text{TiO}_2$  at 500°C. Reaction conditions: methanethiol concentration = 100 ppm, nitrogen balance; gas flow rate =  $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; catalyst weight = 200 mg.

**Fig. 3-10**

TG-DTA (A) and TPO (B) profiles of the spent  $\text{TiO}_2$  after methanethiol decomposition at  $500^\circ\text{C}$  for 100 h. Measurement conditions: atmosphere of TG-DTA = air; atmosphere of TPO = 20% oxygen balanced by argon.

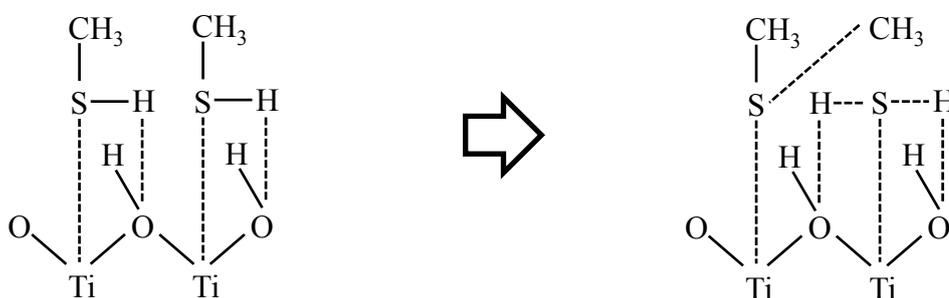
**Table 3-3**Mass balances of carbon during the durability tests for 100 h over TiO<sub>2</sub> at 300°C and 500°C

Temperature / °C	Carbon / mg				Carbon balance / %
	CH <sub>3</sub> SH <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sup>a</sup>	CH <sub>4</sub> <sup>a</sup>	Deposits <sup>b</sup>	
300	44	110	0	0	105
500	59	0	29	54	98

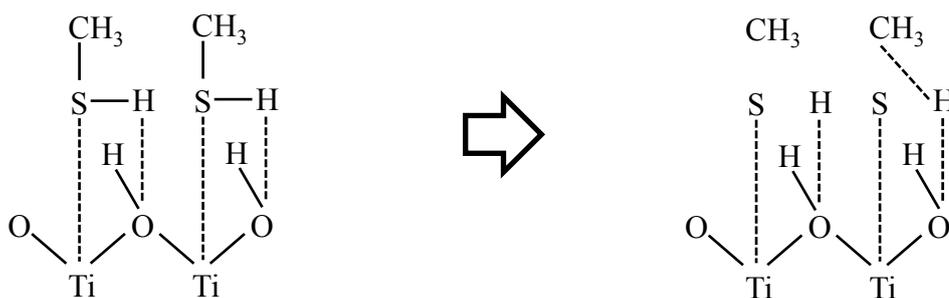
<sup>a</sup> Estimated by gas analysis.<sup>b</sup> Calculated from TG result.**Table 3-4**Mass balances of sulfur during the durability tests for 100 h over TiO<sub>2</sub> at 300°C and 500°C

Temperature / °C	Sulfur / mg				Sulfur balance / %
	CH <sub>3</sub> SH <sup>a</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> S <sup>a</sup>	Deposits <sup>b</sup>	
300	117	147	158	0	108
500	158	0	180	11	92

<sup>a</sup> Estimated by gas analysis.<sup>b</sup> Calculated from TG result.

**Fig. 3-11**

Reaction scheme of methanethiol decomposition over  $\text{TiO}_2$  at low temperature.

**Fig. 3-12**

Reaction scheme of methanethiol decomposition over  $\text{TiO}_2$  at high temperature.



## 第 4 部

### ニッケル系触媒を用いたジメチルスルフィドの直接分解

#### 4-1 緒言

現行の家庭用小型燃料電池ではゼオライトを用いた吸着脱硫法により付臭剤である *tert*-ブタンチオールとジメチルスルフィドを除去している<sup>[1-6]</sup>。特に Ag-Y 型ゼオライトは吸着性能に優れている<sup>[7]</sup>。しかし、ジメチルスルフィドより *tert*-ブタンチオールの方が強く吸着されるため、吸着されたジメチルスルフィドが *tert*-ブタンチオールに置換されて脱離するという Takatsu らの報告もある<sup>[8]</sup>。一方、Kim らも Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いたジメチルスルフィド、*tert*-ブタンチオール、テトラヒドロチオフェンの混合ガスの吸着試験結果を報告している<sup>[9]</sup>。しかし、彼らもジメチルスルフィドの吸着量が最も少なく、*tert*-ブタンチオールの吸着量の 1/3 程度しか除去できなかつたと述べている。この傾向は吸着温度が 50-350°C の範囲で特に顕著に表れた。このようにジメチルスルフィドは吸着による除去が難しく、他の硫黄化合物に比べ、可逆的な脱離のリスクが大きい。そこで本研究では、新しい脱硫法としてジメチルスルフィドの直接分解について検討した。

これまでもジメチルスルフィドを触媒上で他の硫黄化合物に変換する研究は報告されている。Koshelev らは  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて 450-550°C でジメチルスルフィドからメタンチオールを合成した<sup>[10]</sup>。その結果、ジメチルスルフィドは Eq. 4-1 のようにメタンチオールを生成したことを報告している。Mashikin らと Chen らも反応温度 400-450°C で  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の触媒を用いてジメチルスルフィドのチオール化反応を検討した<sup>[11-12]</sup>。彼らは、リンを担持した  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いることで活性が向上したことを報告している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の触媒では、Chen らが WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> を用いて同様の反応が起こることを報告している<sup>[13]</sup>。



また、Ziolek らは Y 型ゼオライトを用いて 450-500°C でジメチルスルフィドの分解反応を検討し、エタンチオールと炭化水素が生成することを発表している<sup>[14-15]</sup>。この論文で硫黄化合物の分解反応にはブレンステッド酸点が影響していると結論付けている。しかし、ジメチルスルフィドを硫化水素に直接分解する反応の報告例がないことに加え、他の硫黄化合物を合成する研究でも反応性が非常に低く、どの研究例でも 500°C 付近の高温で反応を行っている。従って、

ジメチルスルフィドの活性化は非常に難しいと考えられる。また、分解脱硫法ではジメチルスルフィドを硫化水素に分解し、生成した硫化水素を酸化亜鉛等で固定することを想定している。しかし、これらの研究では硫化水素以外の硫黄化合物が同時に生成していることから既存の技術では燃料電池用の水素製造プロセスに用いることが難しい。従って、本研究ではジメチルスルフィドを低温で活性化し、硫化水素に分解できる触媒を開発することを目標とした。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 触媒

触媒には Table 4-1 に示す  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (サソール製ベーマイトを  $600^\circ\text{C}$  で2時間焼成)、 $\text{CeO}_2$ (触媒学会参照触媒 JRC-CEO-1)、 $\text{MgO}$ (触媒学会参照触媒 JRC-MGO-4)、 $\text{SiO}_2$ (触媒学会参照触媒 JRC-SIO-6)、 $\text{TiO}_2$ (触媒学会参照触媒 JRC-TIO-12)、 $\text{ZrO}_2$ (触媒学会参照触媒 JRC-ZRO-2)の各種金属酸化物を用いた。触媒は成型器でペレット状に固めた後、乳鉢を用いて砕き、篩にかけることで  $150\text{-}250\ \mu\text{m}$  に整粒した。

担持金属触媒には  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いた。活性金属には水素化脱硫プロセスで使用されているニッケル、コバルト、モリブデンを用いた。また、ジメチルスルフィドのチオール化が可能なことから<sup>[13]</sup>、ジメチルスルフィド分子の活性化が期待できるタングステン、及び Ag-Y ゼオライトが吸着脱硫プロセスで高い吸着性能を示すことから<sup>[7]</sup>、銀を担持した触媒についても検討を行った。各種担持金属触媒は含浸法により調製した。担体の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  はサソール製ベーマイトを空気中にて  $600^\circ\text{C}$  で2時間焼成して得た。得られた担体をナスフラスコに投入し、 $100\ \text{mL}$  の蒸留水を加えて  $100\ \text{mmHg}$  の圧力条件下で1時間脱気を行った。その後、活性金属の前駆体を蒸留水で溶解した水溶液を加えた。前駆体にはそれぞれ硝酸ニッケル(II)六水和物(関東化学)、硝酸銀(I)(関東化学)、硝酸コバルト(I)六水和物(関東化学)、タングステン酸アンモニウム五水和物(関東化学)、七モリブデン酸六アンモニウム四水和物(関東化学)を用いた。前駆体の水溶液を加えた後、常圧で1時間攪拌を行い、 $80^\circ\text{C}$ 、 $200\ \text{mmHg}$  で蒸発乾固させた。これらを  $110^\circ\text{C}$  に設定した恒温槽で一晩乾燥し、マッフル炉を用いて空気中にて  $500^\circ\text{C}$  で2時間焼成して担持金属酸化物触媒を得た。各種金属酸化物触媒も同様に活性試験に  $150\text{-}250\ \mu\text{m}$  に整粒して使用した。

### 4-2-2 活性試験

活性試験は常圧固定層流通式反応器を用いて行った。触媒  $500\ \text{mg}$  を内径  $6\ \text{mm}$  の石英管に充填し、前処理として  $500^\circ\text{C}$  で1時間、窒素流通下にて保持した。活性試験の反応温度は  $200\text{-}500^\circ\text{C}$  に設定し、 $10\ \text{ppm}$  に窒素で希釈したジメチルスルフィドを  $500\ \text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$  で流通させた。出口ガス中の硫黄化合物と炭化水素は

水素炎光度検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC-FPD, GC-14BPF, Shimadzu)と水素炎イオン化検出器付きのガスクロマトグラフ(GC-FID, GC-8AIF, Shimadzu)を用いて分析した。サンプリングは反応開始から 5 分後に行い、その後は 10 分ごとに 240 分間行った。

ジメチルスルフィド分解反応の温度依存性は 300-500°C の範囲で測定し、500°C から 1°C min<sup>-1</sup> で降温しながら 25°C ごとに測定した。

ジメチルスルフィド分解反応の耐久試験では触媒量を通常の活性試験より少ない 200 mg に設定し、石英管に充填した。ジメチルスルフィド濃度も通常の 10 倍の 100ppm に窒素希釈により設定し、ガス流量 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> で 100 時間流通させて行った。

#### 4-2-3 分析

使用前後の NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は粉末 X 線回折分析(XRD, Ultima IV, Rigaku)を行った。X 線源は Cu K $\alpha$  線を用いて、40kV、40 mA で運転した。測定は 2° min<sup>-1</sup> で行った。

使用后触媒の分析は熱重量・示唆熱分析計(TG-DTA, Thermo plus EVO II, Rigaku)と質量分析計(Q-mass, Omnistar, Pfeiffer Vacuum)を備えた触媒分析装置(BELCAT, BEL JAPAN)を用いた昇温酸化法(TPO)により行った。TG-DTA ではサンプル 15 mg を白金ボートに乗せ、空気雰囲気中で 30°C から 900°C まで 10°C min<sup>-1</sup> で昇温した。TPO 分析では 50 mg のサンプルを用いて 20%O<sub>2</sub>/He 流通下で 30-900°C の範囲で 10°C min<sup>-1</sup> で昇温しながら測定した。また、使用触媒に蓄積した炭素種と硫黄種は元素分析装置(vario MICRO cube, Elementar Analysensysteme)を用いて分析した。使用后触媒 2 mg を錫ボートに乗せ、20%O<sub>2</sub>/He 流通下で 1400°C まで昇温して測定した。元素分析用の標準物質にはスルファニル酸(Merck)を用いた。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 金属酸化物触媒を用いた分解反応挙動

金属酸化物触媒を用いて 500°C で行ったジメチルスルフィド分解の結果を Fig. 4-1 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 4-1A) は反応開始直後からジメチルスルフィドを分解し、2ppm の硫化水素を生成した。また、反応開始直後に 2ppm 検出されたメタンは時間の経過に伴い増加し、100 分後に約 5ppm に達した。その後、メタン生成量は 240 分まで安定していた。出口ガス中の硫黄化合物濃度が低いことから未反応のジメチルスルフィドまたは生成した硫黄化合物は触媒上に吸着していることが考えられる。この反応挙動は TiO<sub>2</sub> でも類似した結果が得られ、240 分間連続してジメチルスルフィドを分解し続けた。CeO<sub>2</sub> (Fig. 4-1B) を用いた場合、反

応初期は全ての硫黄化合物を吸着し続けた。反応開始から 85 分後に出口ガス中から約 2ppm の硫化水素が検出され、その後、240 分間まで生成し続けた。メタンは反応開始直後では検出されなかったが、15 分後から 3ppm のメタンが検出された。このことから硫化水素が出口ガス中から検出されていない時間もジメチルスルフィドの分解反応は進行しており、生成した硫化水素は触媒上に吸着されていると考えられる。この反応挙動は  $ZrO_2$  を用いた場合も同様であり、65 分まで全硫黄成分を吸着した後、硫化水素が生成した。 $SiO_2$ (Fig. 4-1C)と  $MgO$  はジメチルスルフィドの分解活性を示さず、出口ガスからは原料濃度と同じジメチルスルフィドが検出された。

500°C でのスクリーニング試験で最も高活性だった  $Al_2O_3$  を用いて 300-500°C での温度依存性を測定した。Fig. 4-2 に  $Al_2O_3$  を用いたジメチルスルフィド分解反応の温度依存性を示す。475°C 以上では完全にジメチルスルフィドを分解し、硫化水素とメタンを生成した。しかし、温度の低下と共に硫化水素とメタンの生成量は減少し、450°C 以下では未反応のジメチルスルフィドが検出され、同時にメタンチオールが副生した。375°C 以下では硫化水素及びメタンは生成されなくなり、出口ガス中の未反応のジメチルスルフィド濃度は原料濃度とほぼ等しくなった。副生物のメタンチオールは 425°C のとき最大量の 2ppm が検出されたが、温度の低下と共に減少し、300°C では検出されなくなった。このように、 $Al_2O_3$  はジメチルスルフィド分解活性を有しているものの本研究の目的としている 400°C 以下では反応性に乏しかった。

#### 4-3-2 担持金属酸化物触媒の検討

$Al_2O_3$  は活性が低く、反応温度 400°C 以下ではほとんどジメチルスルフィドを分解しなかった。そこで、活性向上のために  $\gamma-Al_2O_3$  を担体に用いたアルミナ担持金属酸化物触媒を調製し、ジメチルスルフィドの分解試験を行った。活性成分には水素化脱硫プロセスで高い反応性を示すニッケル、コバルト、モリブデンに加え、吸着脱硫活性の高い銀、硫化水素との反応で高活性を示す報告例があるタンゲステンを用いた。 $Al_2O_3$  を用いた場合、500°C では反応速度が速く、飽和に達したため、この試験では活性金属種による反応性の違いを明確にするために 400°C で行った。

Fig. 4-3 に  $Al_2O_3$  及び各種アルミナ担持金属酸化物触媒を用いて 400°C で行ったジメチルスルフィド分解反応の結果を示す。Fig. 4-3A に示すように  $Al_2O_3$  を用いた場合は反応開始直後から 1ppm の硫化水素とメタンを生成し、出口ガス中からは未反応のジメチルスルフィドが約 9ppm 検出された。この反応挙動は 240 分間継続していた。Fig. 4-3B に示す 2wt%NiO/ $Al_2O_3$  では反応初期から硫化水素とメタンを生成した。生成量は時間に伴い増加し、硫化水素とメタンは 240 分

後にそれぞれ 8ppm と 7ppm に達した。2wt%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合は Fig. 4-3C に示すように出口ガス中からは硫化水素、メタン、メタンチオールおよび未反応のジメチルスルフィドが検出された。各化合物の濃度は時間の経過と共に増加し、95 分以降は約 1ppm の硫化水素、約 2ppm のメタンチオールとメタン、約 6ppm の未反応のジメチルスルフィドが検出された。2wt%Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fig. 4-3D) と 2wt%WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fig. 4-3E)は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合とほとんど変化が見られず、微量の硫化水素とメタン、1ppm のメタンチオールを生成し、8-9ppm の未反応のジメチルスルフィドが出口ガス中に確認された。Fig. 4-3F に示す 2wt%MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は反応開始直後に全ての硫黄化合物を吸着した後、約 4ppm の硫化水素と微量のメタンチオールを生成した。硫化水素濃度は時間の経過に伴って 2ppm まで減少し、同時に未反応のジメチルスルフィドが検出された。この反応挙動は多成分吸着の破過曲線に類似していることから、未反応のジメチルスルフィドと生成した硫化水素は触媒上に吸着していることが考えられる。これらの結果から、今回用いた触媒の場合、ジメチルスルフィドの分解反応にはニッケル触媒が効果的であることがわかった。

続いて、400°C の試験で高い活性を示した 2wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて本研究で想定している温度範囲である 300-400°C での温度依存性を測定した。Fig. 4-4 に 2wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いたジメチルスルフィド分解反応の温度依存性を示す。温度依存性は反応挙動が十分に安定した条件での性能を確認するために、前処理として 400°C で 18 時間ジメチルスルフィドを反応管内に流通させた後に降温しながら測定した。300°C では出口ガス中に未反応のジメチルスルフィドが検出されたが、ジメチルスルフィド濃度は温度の上昇と共に減少していき、350°C 以上で完全に分解された。硫化水素とメタンは 300°C のときはそれぞれ 2ppm と 1ppm だったが、温度上昇と共に増加し、400°C では約 7ppm と 8ppm 生成した。300-400°C の温度範囲では副生物としてメタンチオールが出口ガス中から検出された。メタンチオール生成量も同様に、温度上昇に伴って増加したが、350°C のときに最大量の 3ppm を生成した後は検出量が低下した。他にはエチレンの生成が認められた。エチレンの生成挙動はメタンチオールと類似しており、350°C のときに最大量の 1ppm を生成した後は温度上昇に伴って減少した。

#### 4-3-3 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いた活性種の検討

これまでの結果から NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高いジメチルスルフィド分解活性を有していることが明らかとなった。次にニッケル担持量の分解活性への影響を確認するために、反応温度をジメチルスルフィドが完全に分解した 350°C に設定し、ニッケル担持量の異なる NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて活性試験を行った。この試験は温度依存性の測定時に行った前処理を行っていないため、触媒が定常状態に達する

までの変化過程が反映されている。Fig. 4-5A に示すように、1wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では反応開始直後は、出口ガス中から 1ppm のメタンと 9ppm のジメチルスルフィドが検出された。その後、ジメチルスルフィド濃度は減少し、メタン濃度が上昇した。240 分後にはジメチルスルフィド濃度とメタン濃度は共に 5ppm になった。また、メタンチオールは 15 分後、硫化水素は 105 分後から検出され、時間の経過と共に微増した。Fig. 4-5B に示す 2wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では反応開始直後に 1ppm のメタンと 8ppm の未反応のジメチルスルフィドが出口ガス中から検出された。その後は 1wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と類似した反応挙動でメタン濃度は上昇し、ジメチルスルフィド濃度は減少した。メタンチオールと硫化水素はそれぞれ 15 分後と 125 分後から検出された。これは Fig. 4-4 の試験に用いた触媒と同一であるが、硫黄化合物による前処理の有無が分解活性に影響を与えていることが示唆される。5wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合は反応初期に 6ppm のジメチルスルフィドと 1ppm のメタンが検出された(Fig. 4-5C)。その後、急激にジメチルスルフィド濃度は減少し、メタン生成量が増加した。ジメチルスルフィドは 165 分後以降に検出されなくなり、メタン濃度も約 10ppm で安定した。Fig. 4-5D と Fig. 4-5E に示すように 10wt%と 20wt%の担持量の NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も 5wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と非常に類似した反応挙動を見せた。反応初期は 1ppm 弱のメタンを生成し、出口ガス中からは 9ppm の未反応のジメチルスルフィドが検出された。ジメチルスルフィド濃度は 5wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のときと同様に急激に減少し、それに対比するようにメタン濃度が急激に上昇した。ジメチルスルフィドは 160 分程度で検出されなくなり、同時期にメタン濃度は約 10ppm で安定した。Fig. 4-6 にニッケルの担持量に対する反応開始から 240 分間のジメチルスルフィド減少量及びメタン生成量を示す。ジメチルスルフィド減少量とメタン生成量はともに 1、2、5wt%までは担持量に伴い増加した。しかし、5wt%以上担持してもジメチルスルフィド減少量及びメタン生成量は 4-5 μmol で一定であり、5wt%以上ではニッケル担持量が増加してもジメチルスルフィドの減少速度は変わらなかった。これはニッケル担持量の増加に従い、担持されたニッケル粒子が凝集しているためだと考えられる。これらの結果から、担持量は 5wt%が最適であり、高い性能を示すことが明らかになった。

また、NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いて長時間のジメチルスルフィド分解反応を行うと、いずれの担持量の場合でもエチレンが生成し、反応性の変化が観察された。Fig. 4-7 に異なるニッケル担持量の NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いてジメチルスルフィド分解反応を行った際のエチレンの生成量を示す。エチレンの生成量も硫黄化合物やメタンの場合と同様に担持量により変化した。1wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合、反応開始直後にはエチレンは検出されなかったが、25 時間後にエチレンの生成が確認された。その後、出口ガス中のエチレン濃度は増加し、50 時間後には 0.8ppm の

エチレンを生成した。2wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合も同様に反応開始直後は出口ガス中のエチレン濃度は 0ppm だったが、時間の経過と共にエチレン生成が見られ、50 時間後には約 1.5ppm のエチレンが検出された。5wt% NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合は反応開始直後のエチレン生成量は 0.3ppm であり、10wt%と 20wt%の NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた場合の 0.8ppm よりわずかに低かったが、それ以降はほぼ同量のエチレンを生成し、出口ガス中のエチレン濃度は 25 時間のときに約 1.1ppm、50 時間のときに 2.2ppm に達した。このように 5wt%、10wt%、20wt%の NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではほとんど同量の濃度のエチレンを生成した。この結果は Fig. 4-6 に示す反応初期のジメチルスルフィド減少量とメタン生成量と同様の傾向であり、NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の最適な担持量は 5wt%付近であることを示唆している。

Fig. 4-8 にジメチルスルフィド分解反応前後の 20wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の XRD パターンを示す。使用前の触媒の XRD パターンには  $2\theta = 43^\circ$  及び  $63^\circ$  に特徴的な NiO に起因するピークが見られた。一方、使用后触媒の XRD パターンからは NiO の 2 つのピークは減少し、新たに  $2\theta = 31^\circ$ 、 $51^\circ$ 、 $55^\circ$  に NiS に起因するピークが観察された。

これらの結果はジメチルスルフィド分解の活性種がニッケルの硫化物であることを示唆している。Fig. 4-5 に示すように、担持量により分解速度は異なるもののジメチルスルフィド濃度は時間の経過に伴い減少し、それに対応するようにメタンが生成した。メタンの生成はジメチルスルフィドの分解反応が起きていることを意味しており、分解活性は時間の経過に伴い徐々に増加した。このようなジメチルスルフィド及びメタン濃度の変化は反応中に触媒が変化しているためだと考えられる。使用后触媒の活性金属が硫化物に変化していたことから、NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒はジメチルスルフィドまたは分解生成物によって反応中に硫化されることが推測される。これらのことから、ジメチルスルフィド分解反応の活性種は NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の硫化物である NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるといえる。また、エチレンの生成量も時間の経過に伴い増加したことから NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は高いジメチルスルフィド分解活性に加え、エチレンを生成する活性点を有していることが考えられる。

#### 4-3-4 長時間試験

NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の耐久試験はジメチルスルフィド濃度を 100ppm、触媒量を 200 mg に設定して行った。Fig. 4-9 に 5wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いて 350°C で 100 時間行った耐久試験の結果を示す。反応開始直後は約 7ppm のメタンが生成し、未反応のジメチルスルフィドが約 70ppm 検出された。その後、出口ガス中の未反応のジメチルスルフィド濃度は減少し、検出されなくなった。同時に、メタン濃度は急激に増加し、20 時間後には約 100ppm に達した。また、メタンチオー

ルと硫化水素が 20 時間後からそれぞれ 40ppm と 8ppm 程度生成した。反応開始から 40 時間以降は劣化挙動が見られた。出口ガス中からジメチルスルフィドが検出され、その濃度は徐々に増加した。また、ジメチルスルフィド濃度の増加に対応するようにメタン濃度が減少した。100 時間後には出口ガス中のメタン濃度は 50ppm まで低下し、ジメチルスルフィド濃度もほぼ同じ値まで増加した。メタンチオール濃度も 31ppm まで低下し、硫化水素及びエチレン濃度の減少も確認された。この結果は反応初期の 20 時間は硫化により触媒が活性化されていくが、40 時間以降は反応性が低下に転じることを示している。

Fig. 4-10 に 100 時間の長時間試験後の 5wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒(5wt%NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒)の TG-DTA と TPO 分析結果を示す。Fig. 4-10A に示すように、TG-DTA の結果からは 100°C と 450°C 付近にそれぞれ吸熱と発熱を伴う重量減少が確認された。一方、その重量減少に対応するように TPO 結果からは m/z = 18 と m/z = 44 のピークが検出された。このことは 100°C と 450°C 付近の重量減少はそれぞれ大気中の吸着水の脱離、触媒上に蓄積した炭素種の酸化による脱離に起因することを示している。TPO 分析結果からは硫黄種に対応する m/z = 64 のピークも検出されたが、微量のために TG-DTA では検出されなかった。しかし、元素分析結果では約 2wt%の硫黄が検出された。この結果は TG-DTA 及び TPO の測定温度以上で硫黄種の脱離が起きたことを意味しており、非常に安定な硫黄種が触媒上に形成されていたことが示唆される。従って、反応中に炭素種及び硫黄種が触媒上へ蓄積して活性点を覆うことで、活性の低下を引き起こしたと考えられる。

#### 4-3-5 反応式の検討

分解生成物から反応式を検討したところ、ジメチルスルフィドの分解は主に Eq. 4-1 の式に従って起きると推測される。



この反応で生成した炭素種が触媒の活性低下を引き起こすと考えられる。また、硫黄種はジメチルスルフィドまたは硫化水素を介して生成している可能性がある。一方、NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いたジメチルスルフィド分解反応ではジメチルスルフィドまたは分解生成物により、反応中に NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化し、エチレンを生成した。従って、NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は Eq. 4-2 の反応が起きる活性点を有していると考えられる。



この反応ではジメチルスルフィドが硫化水素と炭化水素のみに変換されており、本研究の目的に見合った反応である。この反応の選択性は 350°C で最も高かったが、350°C ではメタンチオールも生成している。Chen らはジメチルスルフィドと硫化水素が反応することで Eq. 4-3 の式に従ってメタンチオールを生成することを報告している<sup>[13]</sup>。この反応は固体酸触媒によって起きるため、単体の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上で起きている可能性がある。これらのことから、本研究でも同様に Eq. 4-1 または Eq. 4-2 によって生成した硫化水素とジメチルスルフィドが反応することによりメタンチオールが生成したと考えられる。



分解生成物の濃度や触媒上の蓄積物からジメチルスルフィド分解は 3 つの反応により進行していることが推測された。しかし、Eq. 4-1 の反応では触媒上へ炭素種の蓄積が起き、活性の低下を引き起こす。また、Eq. 4-3 はメタンチオールを生成するため、後段の脱硫剤の性能次第ではあまり好ましくない。一方、Eq. 4-2 の反応は炭素種の蓄積が起らない。NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いた場合はエチレンの生成が観察されたことから、Eq. 4-2 の反応が起きる活性点を有していることが窺える。従って、本研究の目標を達成するには Eq. 4-2 の反応の選択性を向上させる技術が必要となる。

#### 4-4 結言

金属酸化物を用いて 500°C でジメチルスルフィドを分解することができた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も高い活性を示したが、400°C 以下では急激に活性が低下した。そこで担持金属触媒について検討を加えたところ、NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒が高い活性を有しており、350°C 以上でジメチルスルフィドを完全に分解することができた。この触媒を用いた場合は時間の経過に伴って反応性が向上したことに加え、使用後触媒が NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化していたことから触媒の硫化物がより高い活性種であることが明らかになった。また、350°C で 100 時間行った耐久試験では触媒上への炭素種の蓄積に起因する活性低下が確認された。一方、NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒によるジメチルスルフィド分解では炭素析出を伴い硫化水素とメタンを生成する反応、炭素析出を伴わず硫化水素とエチレンを生成する反応、ジメチルスルフィドと生成した硫化水素によりメタンチオールを生成する反応の 3 種類が起き、触媒上への炭素種の蓄積を伴わない分解反応が起きる活性点を有していることが明らかになった。

参考文献

- [1] A.J. Hernandez-Maldonado, G. Qi, R.T. Yang, *Appl. Catal. B: Environ.* 61 (2005) 212.
- [2] A. Zou, X. Ma, C. Song, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4699.
- [3] C.O. Ania, T.J. Bandosz, *Carbon* 44 (2006) 2404.
- [4] Y. Sano, K.H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 219.
- [5] S. Kumagai, H. Ishizawa, Y. Toida, *Fuel* 89 (2010) 365.
- [6] C. Loborde-Boutet, G. Joly, A. Nicolaos, M. Thomas, P. Magnoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8111.
- [7] S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 145 (2003) 399.
- [8] K. Takatsu, G. Takegoshi, H. Katsuno, Y. Kawashima, H. Matsumoto, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 50 (2007) 200.
- [9] H.T. Kim, K.W. Jun, H.S. Potdar, Y.S. Yoon, M.J. Kim, *Energy Fuels* 21 (2007) 327.
- [10] C.N. Koshelev, A.V. Mashkina, N.G. Kalinina, *React. Kinet. Catal. Lett.* 39 (1989) 367.
- [11] A.V. Mashkina, *Petrol. Chem.* 49 (2009) 441.
- [12] S. Chen, Y. Zhang, M. Wu, W. Fang, Y. Yang, *Appl. Catal. A: Gen.* 431-432 (2012) 151.
- [13] S. Chen, W. Wang, Y. Zhang, Y. Wei, W. Fang, Y. Yang, *J Mol. Catal. A: Chem.* 365 (2012) 60.
- [14] M. Ziolk, P. Decyk, J. Czyzniewska, H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1625.
- [15] M. Ziolk, P. Decyk, M. Derewinski, J. Haber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 46 (1989) 305.

**Table 4-1**

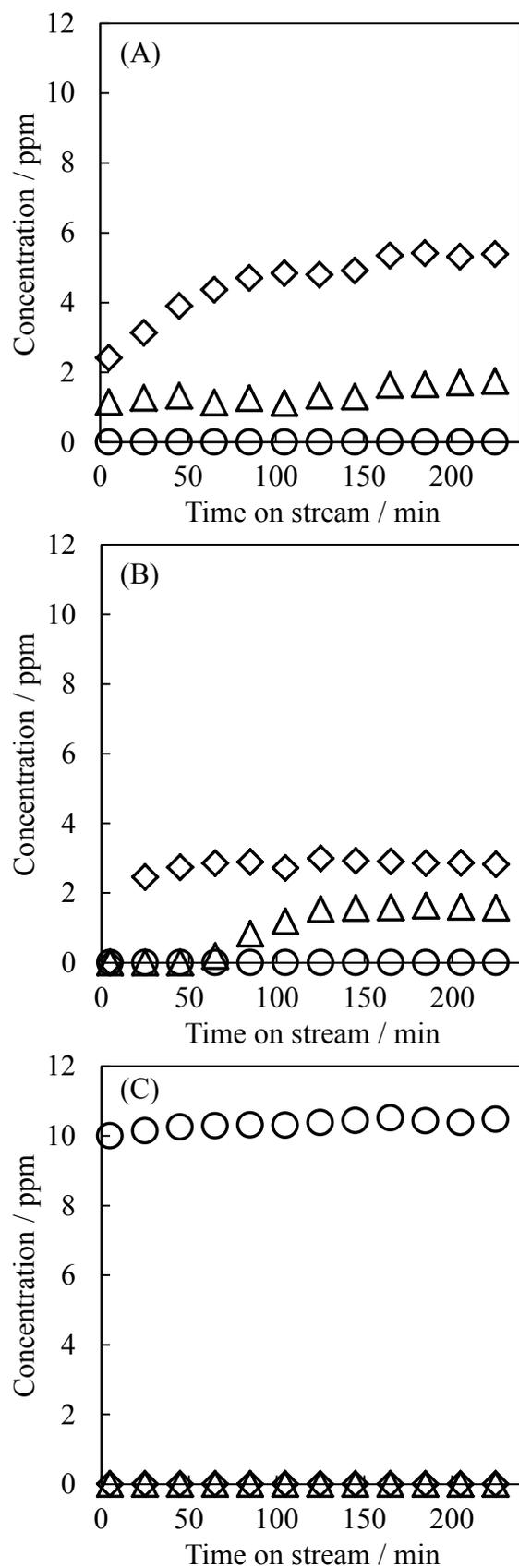
Metal oxides used as a catalyst for dimethyl sulfide decomposition

Catalyst	SSA <sup>a</sup> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Product and manufacturer
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	224	Catapal B, Sasol Ltd.
CeO <sub>2</sub>	133	JRC <sup>c</sup> -CEO-1, Catalysis Society of Japan
MgO	35	JRC <sup>c</sup> -MGO-4, Catalysis Society of Japan
SiO <sub>2</sub>	110	JRC <sup>c</sup> -SIO-6, Catalysis Society of Japan
TiO <sub>2</sub>	95	JRC <sup>c</sup> -TIO-12, Catalysis Society of Japan
ZrO <sub>2</sub>	92	JRC <sup>c</sup> -ZRO-2, Catalysis Society of Japan

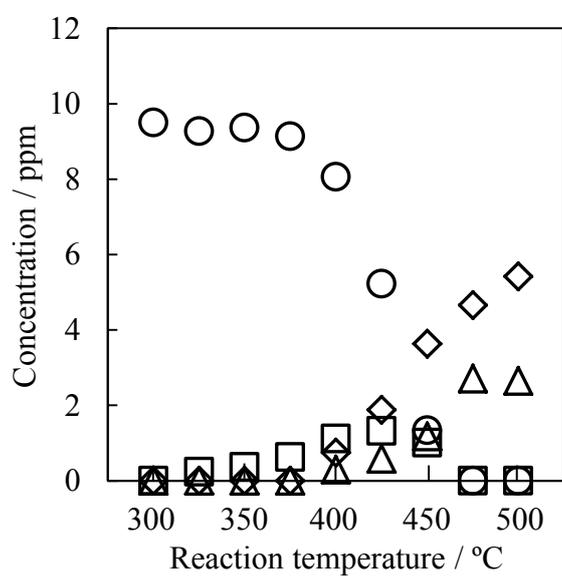
<sup>a</sup> Specific surface area was obtained by the BET method with nitrogen adsorption.

<sup>b</sup> Calcined at 600°C for 2 h.

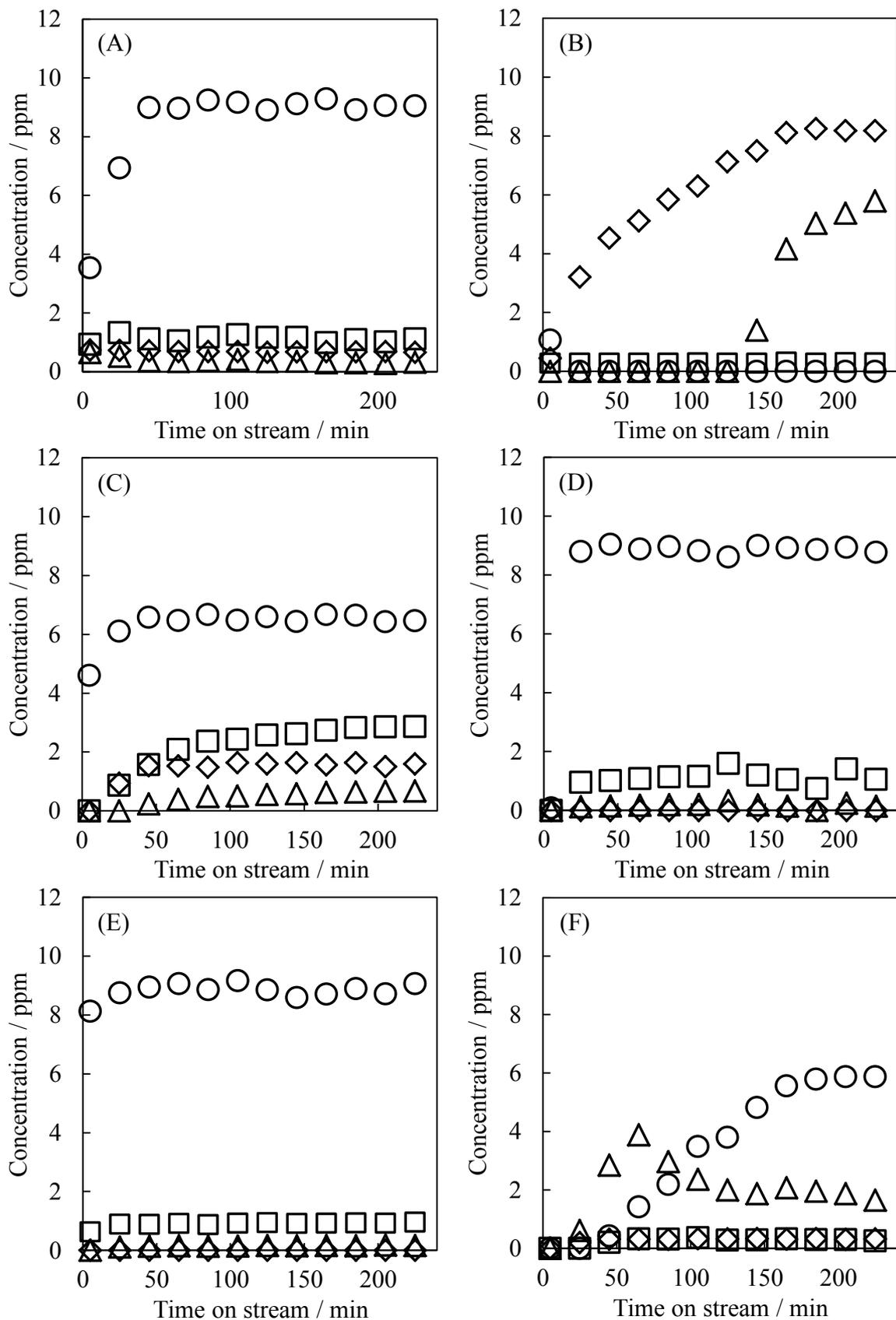
<sup>c</sup> JRC: Japan Reference Catalyst.

**Fig. 4-1**

Change of concentrations of dimethyl sulfide (○), hydrogen sulfide (△), methanethiol (□), and methane (◇) in the effluent gas for dimethyl sulfide decomposition over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), CeO<sub>2</sub> (B), and SiO<sub>2</sub> (C) at 500°C. Reaction conditions: dimethyl sulfide concentration = 10ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 500 mg.

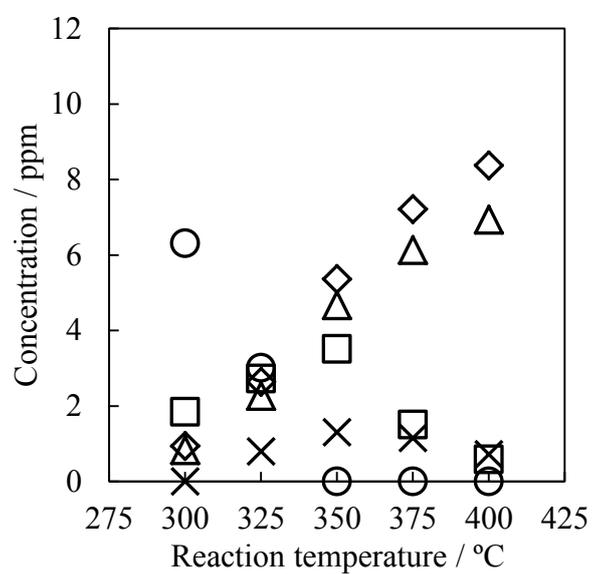
**Fig. 4-2**

Temperature dependence of dimethyl sulfide (○), hydrogen sulfide (△), methanethiol (□), and methane (◇) in the effluent gas for dimethyl sulfide decomposition over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $500^\circ\text{C}$ . Reaction conditions: dimethyl sulfide concentration = 10ppm, nitrogen balance; gas flow rate =  $500\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ; catalyst weight = 500 mg.

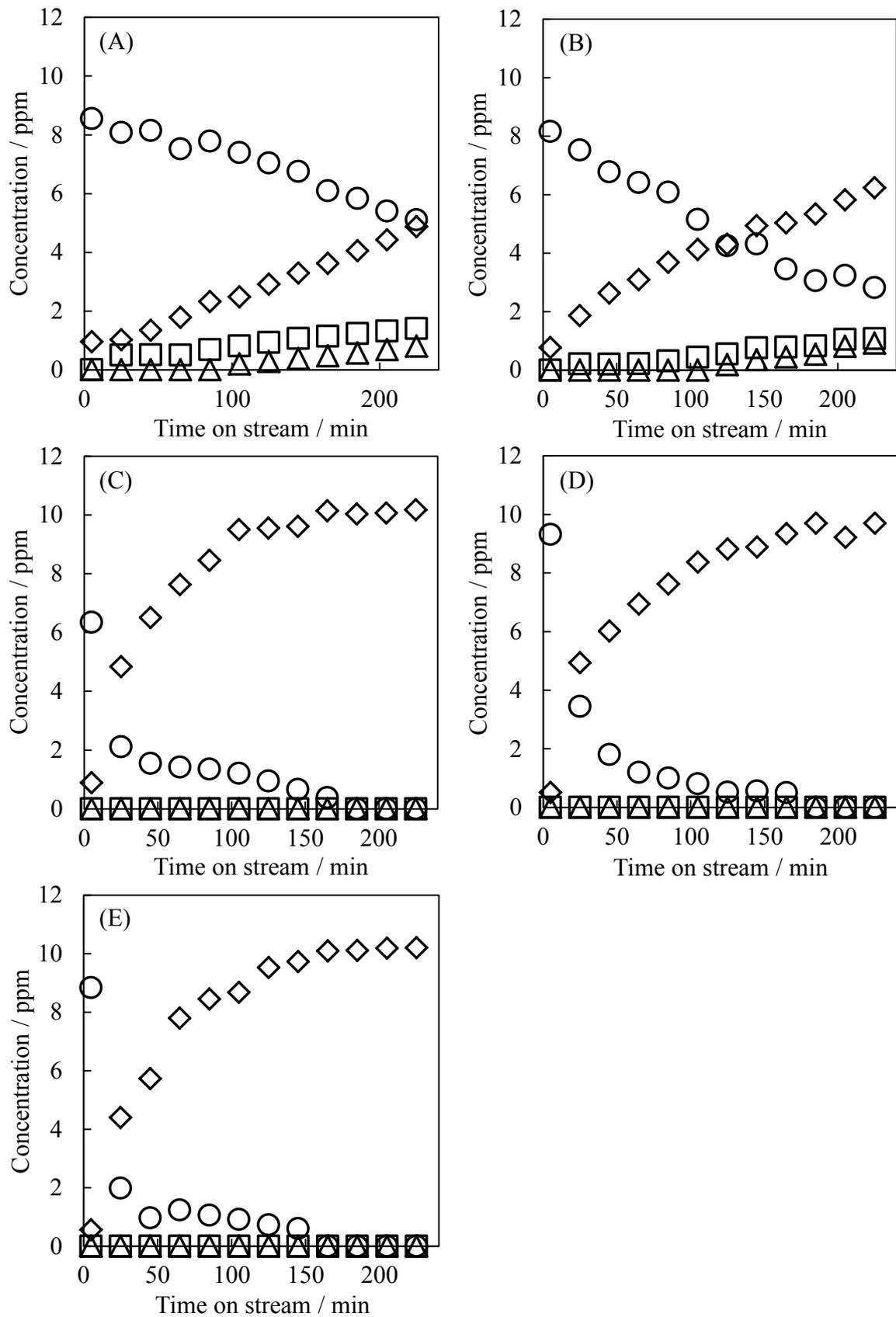


**Fig. 4-3**

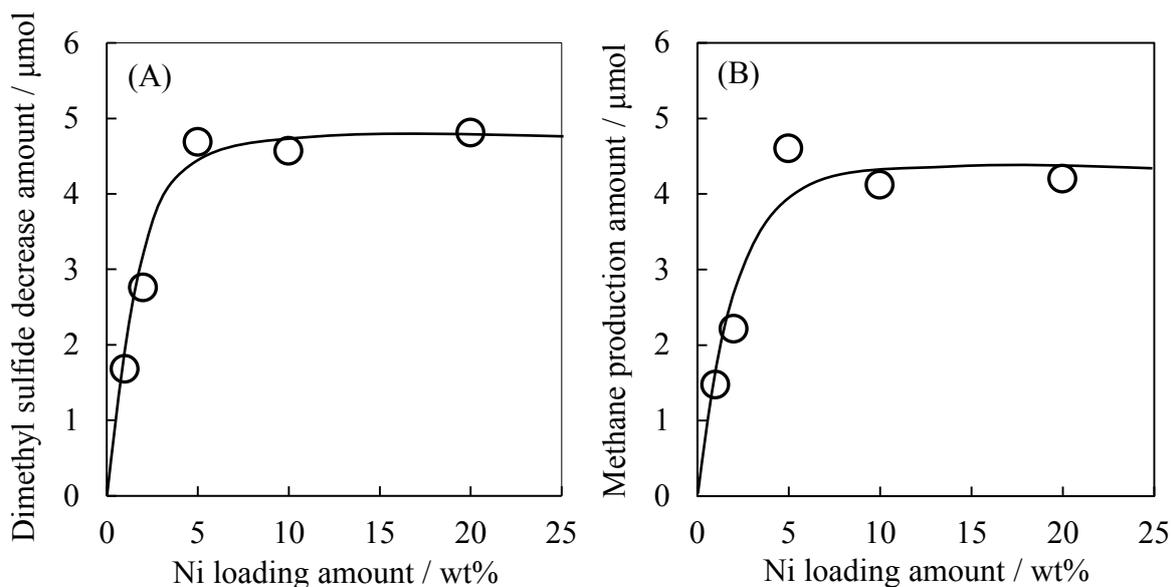
Change of concentrations of dimethyl sulfide (○), hydrogen sulfide (△), methanethiol (□), and methane (◇) in the effluent gas for dimethyl sulfide decomposition over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A), 2wt%NiO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (B), 2wt%Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C), 2wt% $\text{Co}_2\text{O}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  (D), 2wt% $\text{WO}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  (E), and 2wt% $\text{MoO}_3$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F) at 400°C. Reaction conditions: dimethyl sulfide concentration = 10ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ; catalyst weight = 500 mg.

**Fig. 4-4**

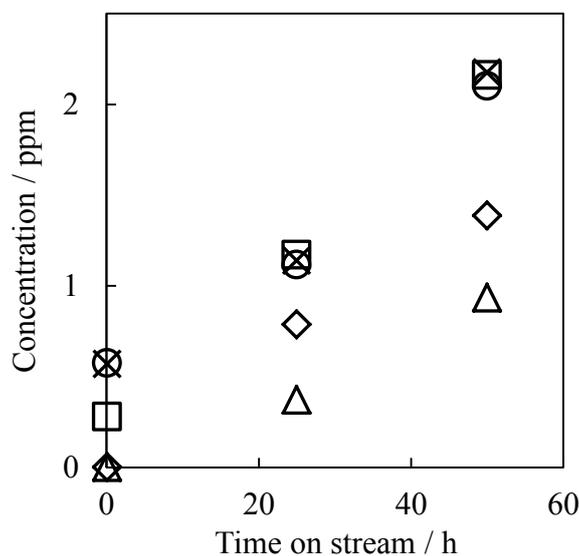
Temperature dependence of dimethyl sulfide (○), hydrogen sulfide (△), methanethiol (□), methane (◇), and ethylene (×) in the effluent gas for dimethyl sulfide decomposition over and 2wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 500°C. Reaction conditions: dimethyl sulfide concentration = 10ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 500 mg.

**Fig. 4-5**

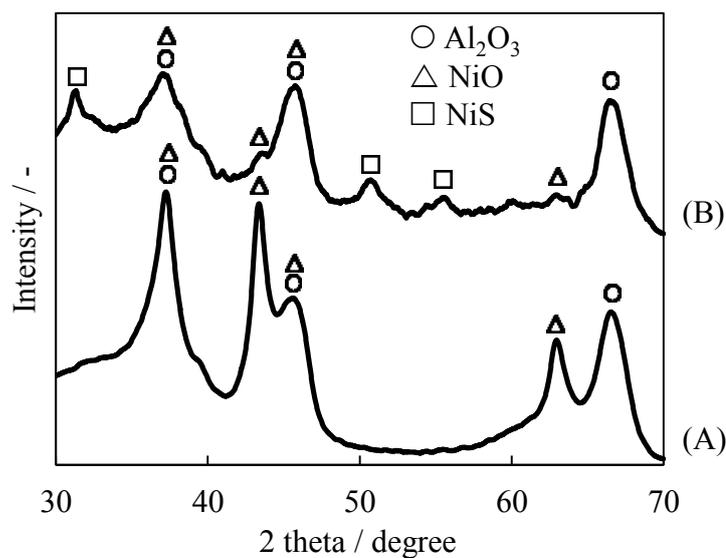
Change of concentrations of dimethyl sulfide (○), hydrogen sulfide (△), methanethiol (□), and methane (◇) in the effluent gas for dimethyl sulfide decomposition over 1wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), 2wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B), 5wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C), 10wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D), and 20wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E) at 350°C. Reaction conditions: dimethyl sulfide concentration = 10ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 500 mg.

**Fig. 4-6**

Effect of Ni loading amount on dimethyl sulfide decrease amount (A) and methane production amount (B) for initial 240 min of dimethyl sulfide decomposition over NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 350°C. Reaction conditions: dimethyl sulfide concentration = 10ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 500 mg.

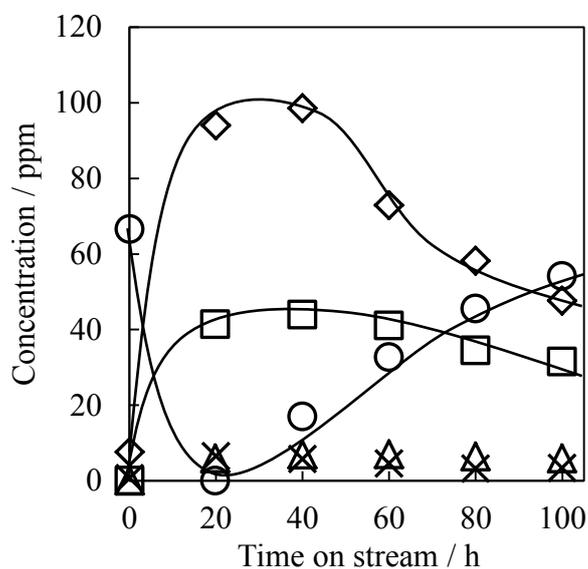
**Fig. 4-7**

Change of concentrations of ethylene in the effluent gas for dimethyl sulfide decomposition over 1wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (△), 2wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇), 5wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□), 10wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), and 20wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (×) at 350°C. Reaction conditions: dimethyl sulfide concentration = 10ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 500 mg.



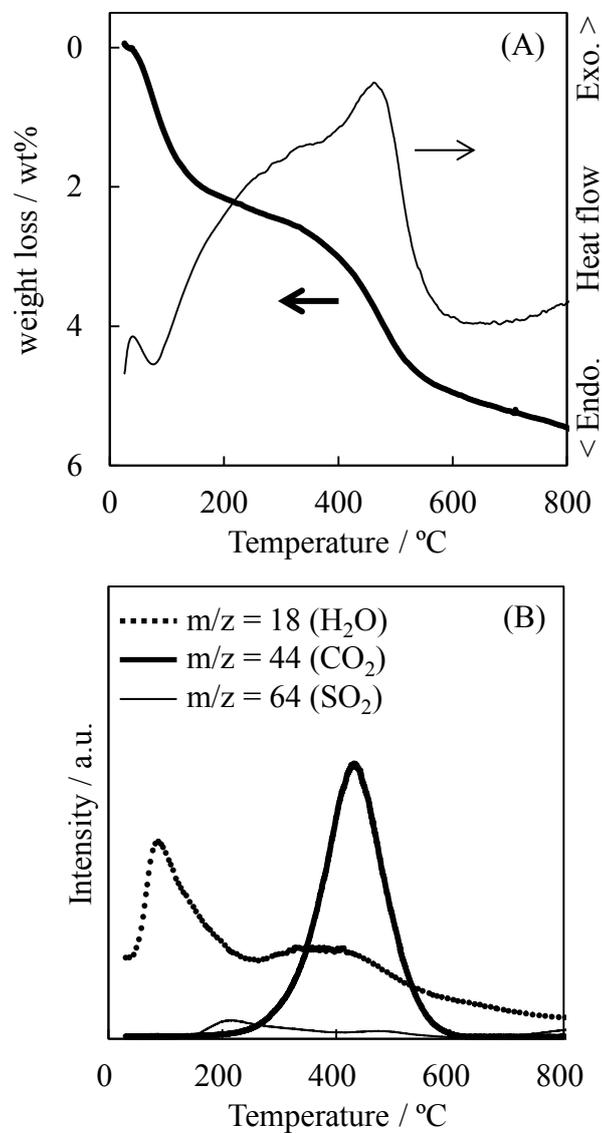
**Fig. 4-8**

XRD patterns of 20wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresh (A) and spent for dimethyl sulfide decomposition at 350°C (B). Dimethyl sulfide decomposition conditions: dimethyl sulfide concentration = 10ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 500 mg.



**Fig. 4-9**

Change of concentrations of dimethyl sulfide (○), hydrogen sulfide (△), methanethiol (□), and methane (◇) as a function of time over 5wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 350°C. Reaction conditions: dimethyl sulfide concentration = 100 ppm, nitrogen balance; gas flow rate = 500 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>; catalyst weight = 200 mg.

**Fig. 4-10**

TG-DTA (A) and TPO (B) profiles of the spent 5wt%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after dimethyl sulfide decomposition at 350°C for 100 h. Measurement conditions: atmosphere of TG-DTA = air; atmosphere of TPO = 20% oxygen balanced by argon.



## 第 5 部

### 硫化カルボニルの分解触媒の調査

#### 5-1 緒言

天然ガス中には硫化カルボニル、チオフェン類、チオール類などの有機硫黄化合物と硫化水素などの無機硫黄化合物が含まれている<sup>[1]</sup>。硫化カルボニルは地表から高度約 11 km の範囲である対流圏で最も多く存在する硫黄含有ガスであると言われており、主な発生原因は噴火時の噴出によるものとされている。また硫化カルボニルは酸化や光化学反応により硫酸化物になることで酸性雨の主な原因であることが証明されている<sup>[2-5]</sup>。このように天然に多く存在することから天然ガス中にも 1-3ppm の硫化カルボニルが含まれている<sup>[6-8]</sup>。従って、燃料電池発電システムで利用する場合は水蒸気改質触媒の被毒を避けるため、あらかじめ取り除く必要がある。このことから、パイプライン天然ガスを都市ガスとして利用している海外へ燃料電池発電システムの展開するためには硫化カルボニルの除去は解決する必要がある問題のひとつである。

現在、硫化カルボニル除去の主要な方法は、水素化脱硫、加水分解、吸収、吸着、分解、酸化などが挙げられる<sup>[9-15]</sup>。その中でも反応温度が低く、水素添加の必要がなく、副作用が少ない加水分解を利用した研究が 1970 年代頃から発表されている。硫化カルボニルは加水分解により、Eq. 3-1 に示す反応で硫化水素と二酸化炭素に変換することができる<sup>[16-17]</sup>。



硫化カルボニル加水分解の研究は大きく 2 種類に大別される。一方は高活性な触媒の開発であり、適切な触媒や担体の選定、担持量について検討されている。もう一方は反応速度や反応機構に関する研究であり、触媒設計の基礎理論を構築するために研究されている。このように硫化カルボニルの加水分解については古くから多くの研究例があり、高活性な触媒や反応機構が報告されている。従って、本項ではこれまでに報告されている硫化カルボニル加水分解の触媒、反応速度、反応メカニズムをまとめ、燃料電池用の水素製造プロセスへの利用可能性及び利用可能な触媒について検討した。

#### 5-2 硫化カルボニル加水分解の触媒

硫化カルボニル加水分解触媒及び担体は、おおまかに 2 種類に分類できる。

一方は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{TiO}_2$  に代表される金属酸化物であり、もう一方は活性炭などに代表される非金属酸化物である。また、材料化学の発展に伴い、コージライト ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) などの多くの新しい材料も触媒および担体として研究されている。ここではこれらの触媒を用いた硫化カルボニルの加水分解について述べる。

### 5-2-1 金属酸化物触媒

$\text{Al}_2\text{O}_3$  は大きな比表面積、高い表面活性、良好な熱安定性などの特性を有しており、硫化カルボニル加水分解の代表的な触媒である<sup>[18-22]</sup>。Williams ら、Shangguan ら、Yu らが比表面積の異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を用いた硫化カルボニルの加水分解実験を行い、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の表面積が重要であることを報告している<sup>[23-25]</sup>。Thomas らは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の前処理のために行う焼成の温度が触媒活性に影響するか調べた。20°C で硫化カルボニルの加水分解を行った結果、100°C-500°C で焼成したアルミナ触媒は高い活性を持っていたが、それ以上の温度で焼成した触媒は活性が低下したと報告している。これは比表面積の低下及び結晶構造の変化によるものだと結論付けている<sup>[26]</sup>。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒は硫酸塩により被毒されることがあるが、Xiao らは一定量のアルカリ成分を表面上にディップ処理することにより表面の塩基点の数と強度を増加させ、被毒への耐性を向上させることができたと報告している<sup>[27]</sup>。

Chen らは  $\text{TiO}_2$  も  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同程度の硫化カルボニル加水分解性能を持ち、硫酸塩被毒の耐性は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  より優れていると述べている。彼らは  $\text{TiO}_2$  が低温でも高い活性を持ち、機械的強度も高い触媒であることを報告している<sup>[28]</sup>。Huisman らは  $\text{TiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を触媒に用いた硫化カルボニルの加水分解反応を比較し、低温における反応での両者のメカニズムは類似しており、 $\text{TiO}_2$  表面にも硫酸塩が生成することで表面の酸性度が増加し、加水分解速度が低下する可能性があることを報告しているが、 $\text{TiO}_2$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比べ活性の低下ははるかに緩やかだったと述べている<sup>[29]</sup>。このように  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  は硫化カルボニルの加水分解に対してほとんど同等の性質を有している。 $\text{TiO}_2$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に比べ、活性が高く、耐久性も高いが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と比べた場合、価格が高価である点がデメリットである。

Zhang らは希土類系の酸化物触媒を用いた硫化カルボニルの加水分解活性について検討し、活性の序列を調べたところ  $\text{La} \approx \text{Pr} \approx \text{Nd} \approx \text{Sm} > \text{Eu} > \text{Ce} > \text{Gd} \approx \text{Ho} > \text{Dy} > \text{Er}$  の順番となることを報告している。また、希土類酸化物触媒は遷移金属酸化物触媒と比較して高い耐久性を示すと述べている<sup>[30-32]</sup>。近年、新たな触媒として、ハイドロタルサイトが独特の物性から注目を集めている<sup>[33]</sup>。層状複水酸化物として知られるハイドロタルサイト様化合物は陰イオン交換体であり、化学組成は以下のように表される。



M(II)と M(III)は層状複水酸化物中の 8 面体に含まれる 2 価と 3 価のカチオンであり、 $x$ は 0.17-0.33 の範囲の値である。 $An-$ は中間層の交換性アニオンである<sup>[34-35]</sup>。高温で焼成されたハイドロタルサイト様化合物は結晶水を失い、中間層のアニオンと水酸基も除去される。その結果、ハイドロタルサイト様の層状構造は壊れ、表面積の大きな金属酸化物が得られる。ハイドロタルサイト様化合物から調製した複合酸化物は 100°C 程度の低温での硫化カルボニル加水分解に高い活性があることが報告されている<sup>[36-44]</sup>。

### 5-2-2 活性炭触媒

活性炭は高い比表面積、大きい細孔容積、多種多様な表面官能基、良好な電子伝導性を持つことから理想的な触媒担体とされている。しかし、活性炭そのものの硫化カルボニル加水分解活性は非常に小さい。しかし、炭酸塩などで修飾すると硫化カルボニルの加水分解生成物である硫化水素の除去には効果的であることから、硫黄吸着剤としての役割も期待できる<sup>[45]</sup>。

### 5-2-3 その他の単一触媒

Yan らはハニカムコージライトを触媒または担体にした触媒を使用している<sup>[46]</sup>。コージライトは  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  で表されるセラミックスであり、天然で産出するものは堇青石と呼ばれる。彼らはハニカム構造のコージライト触媒に Al 及び La を担持して調製した触媒を用いた低温での硫化カルボニル加水分解の活性は前駆体の  $\gamma-Al_2O_3$  と  $La(OH)_3$  量の増加に伴って増加したことを報告している。また、La-Al/ハニカムコージライトは優れた耐久性を有していた。酸素の存在下では担持した  $\gamma-Al_2O_3$  の活性を低下させるが、La-Al 触媒ではその傾向が見られなかったことを報告している。このことから  $La(OH)_3$  が高い耐酸化性を有する硫化カルボニル加水分解触媒であると結論付けている。

### 5-2-4 担持触媒

George らは  $\gamma-Al_2O_3$  上に担持されたアルカリ金属及びアルカリ土類金属は塩基強度と塩基量を調節することができることを報告している。彼らはアルカリ金属の種類を変えることで塩基量を調節でき、アルカリ土類金属の種類を変えることで塩基強度をコントロールすることができることを述べている。この方法を利用して彼らは微量の  $Ba(OH)_2$  の添加が硫化カルボニル加水分解を促進する重要な役割を果たしていることを発見した。この論文内で 3.9%の  $Ba(OH)_2$  が添加された Co-Mo/ $Al_2O_3$  触媒を用いて 230°C で試験を行った場合、反応初期の反応速度は 25 倍になったと報告している<sup>[17]</sup>。一方、Li らと Tan らはアルカリ金属およびアルカリ土類金属を含浸法により担持した  $Al_2O_3$  触媒を調製して実験を行っ

たところ、触媒活性の序列は  $\text{Cs}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{K}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3, \text{BaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  となった。また、触媒活性は担持された金属量に依存し、5mol%のときが最も活性が高かったと結論づけている<sup>[47-48]</sup>。さらに、Rhodesa らも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に希土類元素及びアルカリ土類金属を担持した触媒について検討している。彼らは DRIFT 分析のスペクトルから触媒表面の水酸基が反応に寄与することを推測した<sup>[49]</sup>。

硫化カルボニルの加水分解では遷移金属を担持した触媒でも高い活性が得られる。West らは  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上に担持した触媒を試験し、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  が最も高い加水分解活性を示したことを報告している<sup>[50-51]</sup>。Wang らはマンガン、ニッケル、セリウムの複合酸化物を用いて試験を行ったところ、酸化ニッケルと酸化セリウムの存在が触媒活性を大幅に向上させることを見出した<sup>[52]</sup>。

また、ナノ材料を用いた硫化カルボニル加水分解触媒も報告されている。Gao らは均質沈殿法により  $\alpha\text{-FeOOH}$  ナノ粒子触媒を調製した。彼らはこの触媒が硫化カルボニル加水分解に効果があることを見出し、40-60°C の範囲で 100% の硫化カルボニル転化率を示したことを報告している<sup>[53]</sup>。

### 5-3 反応速度論

#### 5-3-1 反応次数

Fiedorow らは純粋な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び塩基で修飾した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いて硫化カルボニルの加水分解について報告している<sup>[18]</sup>。彼らは、硫化カルボニルの加水分解が硫化カルボニルに対して 1 次反応であり、水に対して 0 次反応であると結論付けた。George らも Co-Mo-Al 触媒を用いた硫化カルボニルの加水分解について研究し、同じ結論に達した<sup>[16]</sup>。このことは他の研究でも報告されており、Tong らも同様に硫化カルボニルの加水分解は硫化カルボニルに対して 1 次反応であることを報告し<sup>[19]</sup>、Chan らと Miroslay らも Mo-Al 触媒と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒上での硫化カルボニル加水分解について研究し、水に対して 0 次反応であることを報告している<sup>[54-55]</sup>。

#### 5-3-2 水添加量の影響

水に対しては 0 次反応であることが報告されているが、George らは水の適切な添加量は反応ガスに対して最大 26% であることを報告している<sup>[16]</sup>。同様に、Chen らも添加する水分量が多すぎると硫化カルボニルの転化率が減少することを報告している<sup>[54]</sup>。このように 0 次反応であるはずの水の量により活性が変化することはこの他にも報告例がある。Akimoto らは硫化カルボニル加水分解において反応速度が水供給量により変化すると述べている<sup>[56]</sup>。Lin らもアルカリ金属

酸化物触媒を用いた硫化カルボニルの加水分解を研究し、水添加量が反応ガスに対して 80%より大きいと水の反応次数が負であることを見出した<sup>[57]</sup>。このように様々な論文内で、水の添加量が多すぎると活性の低下を引き起こすことが報告されており、その原因は微細孔が結露により塞がれるためであると結論付けている論文が多く見られた。

2001年には West らにより 10-80°C の温度範囲で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いた硫化カルボニルの低温加水分解が行われた<sup>[58]</sup>。彼らもまた、水供給量の増加に伴い硫化カルボニルの加水分解の速度が低下と報告している。また、水分供給量が過剰な状態から水蒸気の供給を中断した場合に硫化カルボニル加水分解速度が上昇するという実験結果を得ており、このことから Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面の水酸基と吸着した硫化カルボニルにより反応が進行すると結論付けている。この論文では水酸基を多く持つ触媒を用いることで、硫化カルボニルは温和な条件で分解できる可能性があることを示唆している。

Guo らは 20-70°C でアルカリ金属酸化物触媒を用いて硫化カルボニルの加水分解を研究し、硫化カルボニルと水の吸着等温線を測定した。彼らは、硫化カルボニルの吸着等温線が Freundlich の等温式に対応することを報告している<sup>[59]</sup>。また、水の吸着等温線も Freundlich の等温式に対応する。このことは、触媒表面に硫化カルボニルまたは水が吸着できる場所が存在することを意味しており、触媒の表面で硫化カルボニルの分解反応が起きていることを示唆している。また、温度が上昇すると硫化カルボニルの吸着量は増加し、水の吸着量は温度が上昇するにつれて減少する。これらのことから、彼らは硫化カルボニルの加水分解の反応速度式を以下のように推測している。

$$R = kC_{CO_2}^1 C_{H_2O}^{-0.5} \times \frac{1}{1 + KC_{CO_2}}$$

$$k = 1.82 \times 10^{14} e^{\frac{-75800}{RT}}$$

$$K = 486 e^{\frac{6000}{RT}}$$

この式の  $R$  は反応速度、 $k$  は反応速度定数、 $K$  は CO<sub>2</sub> の吸着定数、 $C$  は反応物の濃度を表している。この式は硫化カルボニルの加水分解が硫化カルボニルに対して 1 次反応であること、水は加水分解のために不可欠であるが、過剰な水は、反応過程を妨げる恐れがあること、加水分解速度は温度上昇に伴い速くなること、硫化カルボニルの加水分解は、表面吸着によって制御されることを示している。

また、Williams らは硫化カルボニルの反応速度が Langmuir-Hinshelwood 式にも対応することを見出した<sup>[23]</sup>。このことから硫化カルボニルが触媒上に解離吸着して反応が起きることが明らかとなり、この論文内で彼らは触媒表面に吸着された硫化カルボニルと水との反応が律速過程であると結論付けている。

#### 5-4 反応機構

硫化カルボニルの加水分解は塩基触媒反応であり、塩基点の強度が活性に影響を及ぼすことが広く知られている。George らおよび Williams らは表面の塩基強度が硫化カルボニルの加水分解に与える影響を研究し、硫化カルボニルの加水分解メカニズムを提案している<sup>[17,23]</sup>。Fig. 5-1 に彼らの提案した硫化カルボニル分解の反応機構を示す。彼らは水酸基と水が触媒表面に存在し、硫化カルボニルはイオン双極子の相互作用により、吸着されると報告している。このとき、塩基点が硫化カルボニルの加水分解の活性点である。硫化カルボニルは触媒上の水酸基と結合した後、触媒表面に存在する水と反応し、チオール基を形成する。水素を一つ失った水はチオカーボネート( $\text{CSO}_2^{2-}$ )から水素を受け取り、二酸化炭素、水、チオール基を生成する。最後にチオール基は水と反応し、硫化水素を形成し、水酸基は再び触媒表面で働く。

Rhodes らは FTIR を用いて Co-Mo 触媒を用いた硫化カルボニルの加水分解を研究し、吸着水により、触媒表面が水酸基で部分的に覆われていることを見出した<sup>[49]</sup>。彼らも硫化カルボニルは中間生成物であるチオカーボネートを經由し、硫化水素と二酸化炭素に分解することを報告している。彼らは、この反応機構を用い、水添加量の影響についても議論している。Rhodes らの提案した反応機構は前述の水供給量の増加とともに硫化カルボニルの加水分解速度が低下したことと関わりがあり、硫化カルボニルが分解される際には触媒表面に解離吸着する必要があることを示唆している。しかし、水の添加量が増加すると吸着質の競合が起き、硫化カルボニルが触媒表面に吸着する量が減少する。彼らは硫化カルボニルの分解反応には触媒表面の水酸基が寄与しており、水の添加は使用された水酸基を補填する役割があると考えている。従って、彼らは硫化カルボニルの分解時の水の添加量はごく微量でも良いと結論付けている。実際に、水の添加なしでも触媒表面の水酸基により硫化カルボニルの分解反応が進行することは Liu らも MgO 触媒を用いて検討しており、Fig. 5-2 のような反応スキームを提案している<sup>[60]</sup>。彼らの提案した反応スキームでは触媒表面の水酸基を消費してチオカーボネートを形成するまでは George らの提案したメカニズムと同様だが、その後、水素原子も触媒表面の水酸基から供給され、反応が進むと推測している。彼らも Rhodes らと同様に水は消費された水酸基を再生するために添加していると結論付けている。類似した研究例は Zhao らも報告している。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や TiO<sub>2</sub> を触媒に用いた試験を行い、硫化カルボニルの分解には表面水酸基が寄与しており、水の添加は補助的な役割であることを述べている<sup>[61]</sup>。

Laperdrix らも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いた硫化カルボニルの加水分解の研究において、チオカーボネートは硫化カルボニルが反応することで生成し、触媒表面の水酸基がその生成を促進していると報告している<sup>[62]</sup>。Fiedorow らは FTIR を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面の水酸基が硫化カルボニルを吸着し、中間生成物として生成したチオカーボネートが急速に硫化水素と二酸化炭素に分解されることを見出した<sup>[18]</sup>。さらに、彼らは触媒の活性が塩基性条件下では向上し、酸性条件下では減少することを発見した。これらのことから、触媒表面の塩基強度は硫化カルボニルの加水分解に重要な影響を与えると考えられる。実際に、Hoggan らは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いて、硫化カルボニルの加水分解はブレンステッド酸を持たないアルミン酸ナトリウム上でも容易に進行することを報告しており、硫化カルボニルが主に弱塩基点に吸着すると結論付けている<sup>[63]</sup>。

Shangguan らは CO<sub>2</sub> 昇温脱離法(CO<sub>2</sub>-TPD)により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の 3 種類の塩基点について研究し、硫化カルボニルの加水分解との関連を検討した<sup>[64]</sup>。彼らは 3 つの塩基点の種類、量、強度が異なる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた試験の結果から、弱塩基性の塩基点が硫化カルボニルの加水分解に効果的であることを報告している。

### 5-5 燃料電池発電システム用の水素製造プロセスへの適用可能性

これまでの調査結果から燃料電池用の水素製造における脱硫プロセスに適用可能な触媒及び条件を検討した。このプロセスに適用する場合の条件としては高い活性、耐久性に加え、コスト面での有利さが求められる。反応性の面から見ると、活性や反応速度の高い担持金属触媒や複合金属酸化物触媒などが有利である。しかし、これらの触媒は製造コストが高価なことから水素製造プロセスのコスト高騰につながる。一方、コスト面から検討すると金属酸化物触媒が候補に挙げられる。特に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの金属酸化物は安価であり、金属担持触媒と比較すると大幅にコストを低減することができる。また、本研究で提案している脱硫法の温度域より低い 150°C 程度で十分に硫化カルボニルを分解することができる。また、実際の天然ガス中に含まれる硫化カルボニル濃度は 1-3ppm であるのに対し、不純物として含まれている水の量は 1ppm 程度である。このことから水の添加量は多くても 50%程度であり、これは適切な水添加量の範囲である。このことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの安価な金属酸化物触媒は燃料電池の水素製造プロセスに十分適用可能であると考えられる。

### 5-6 硫化カルボニル加水分解反応の実験的検証

実際に本研究室でも実験的に確認を行った。触媒には Sasol 製の擬ペーマイト

の水酸化アルミニウム(Catapal B)を空气中で2時間、600°Cで焼成して得た $\text{Al}_2\text{O}_3$ を使用した。活性試験は常圧固定層流通式反応器により行った。触媒は成型器でペレット状に固めた後、乳鉢を用いて砕き、篩にかけることで150-250  $\mu\text{m}$ の粒径に整えた。整粒後の触媒500 mgを内径4 mmの石英管に充填し、窒素で20ppmに希釈した硫化カルボニルを250  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ のガス流量で反応管内に流通させた。水は0°Cでのバブリングにより添加した。硫黄化合物濃度は水素炎光光度検出器付きのガスクロマトグラフ(GC-FPD, GC-8APF, Shimadzu)を用いて測定した。反応温度は150°Cに設定し、反応管の出口ガスは反応挙動を確認するために10分ごとに240分間測定した。

Fig. 5-3に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を触媒に用いて150°Cで行った硫化カルボニルの加水分解結果を示す。反応開始直後から硫化カルボニルは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒上で完全に硫化水素へと分解された。また、硫化水素生成量は240分間安定しており、未反応の硫化カルボニルが出口ガス中から検出されることはなかった。このように、実際に行ったトレース実験でも $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いることで硫化カルボニルを150°Cで完全に硫化水素に分解でき、高い耐久性を示すことが確認できた。

## 5-7 結言

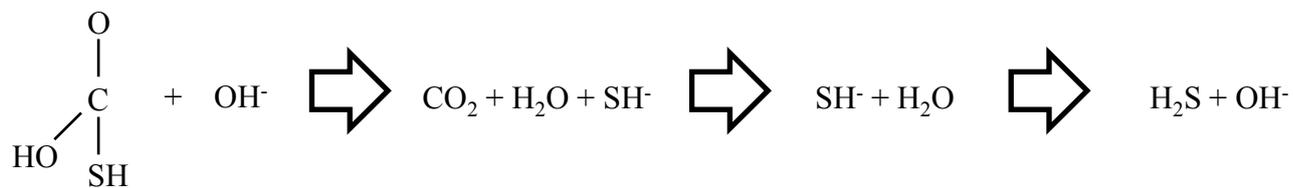
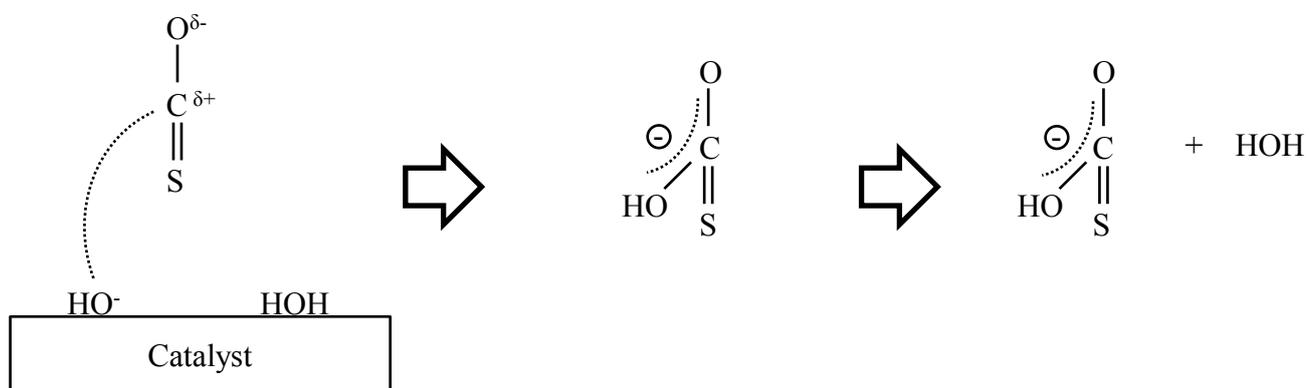
硫化カルボニルは加水分解を行うことで、比較的温和な反応条件で容易に硫化水素に分解することができ、様々な触媒を用いた研究例が存在する。この反応は消費エネルギーが低く、操作が簡易で、副反応が少ないなど多くの利点を有している。現在は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた触媒が広く研究されており、触媒上の水酸基と塩基点が反応に寄与することが明らかになっている。このことから、燃料電池発電システムの水素製造プロセスに適した触媒を検討したところ、安価な $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{TiO}_2$ などの金属酸化物触媒を用いて、本研究で想定する温度域で十分に硫化カルボニルを硫化水素に分解できることがわかった。

## 参考文献

- [1] E.C. Rupp, E.J. Granite, D.C. Stanko, Fuel 92 (2012) 211.
- [2] N.E. Tsakoumis, M. Rønning, Ø. Borg, E. Rytter, A. Holmen, Catal. Today 154 (2010) 162.
- [3] Y. Liu, H. He, Y. Mu, Atmos. Environ. 42 (2008) 960.
- [4] V. Saheb, M. Alizadeh, F. Rezaei, S. Shahidi, Comp. Theor. Chem. 994 (2012) 25.
- [5] Y. Liu, H. He, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 3387.
- [6] R.J. Ferm, Chem. Rev. 57 (1957) 621.
- [7] P.D.N. Svoronos, T.J. Bruno, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5321.
- [8] W.C. Anderson, T.J. Bruno, Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 963.

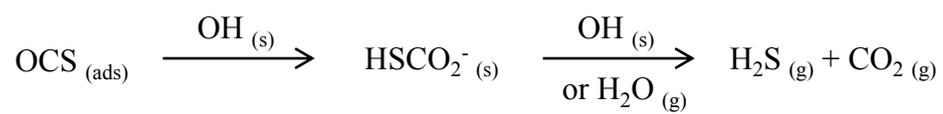
- [9] M.E. Whelan, D. Min, R.C. Rhew, *Atmos. Environ.* 73 (2013) 131.
- [10] X. Wang, J. Qiu, P. Ning, J. Hazard. Mater. 229-230 (2012) 128.
- [11] W. Afzal, M.P. Breil, I. Tsivintzelis, A.H. Mohammadi, G.M. Kontogeorgis, D. Richon, *Fluid Phase Equil.* 318 (2012) 40.
- [12] K. Sunanda, B.N. Rajasekhar, P. Saraswathy, B.N. Jagatap, *J. Quant. Spectro. Radiat. Transfer* 113 (2012) 58.
- [13] S. Hattori, J.A. Schmidt, D.W. Mahler, S.O. Danielache, M.S. Johnson, N. Yoshida, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 3521.
- [14] J. Zhang, J. Xiao, Y. Liu, X. Wei, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 5350.
- [15] R.G. Zhang, L.X. Ling, B.J. Wang, *J. Mol. Model.* 18 (2012) 1255.
- [16] Z.M. George, *J. Catal.* 32 (1974) 261.
- [17] Z.M. George, *J. Catal.* 35 (1974) 218.
- [18] R. Fiedorow, R. Leute, I.G. Dalla Lana, *J. Catal.* 85 (1984) 339. [56]
- [19] S. Tong, I.G. Dalla Lana, K.T. Chuang, *Canad. J. Chem. Eng.* 71 (1993) 392. [58]
- [20] J. Bachelier, A. Aboulayt, J.C. Lavalley, O. Legendre, F. Luck, *Catal. Today* 17 (1993) 55.
- [21] C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497.
- [22] A. Aboulayt, F. Madge, P.E. Hoggan, J.C. Lavelley, *Catal. Lett.* 39 (1996) 213.
- [23] P.B. Williams, N. Young, J. West, C. Rhodes, G.J. Hutchings, *Catal. Today* 49 (1999) 99.
- [24] J. Shanguan, Y. Zhao, H. Fan, L. Liang, F. Shen, M. Miao, *Fuel* 108 (2013) 80.
- [25] L.L. Yu, X.L. Tang, H.H. Yi, P. Ning, *Ind. Catal.* 17 (2009) 21.
- [26] B. Thomas, B.P. Williams, N. Young, C. Rhodes, G.J. Hutchings, *Catal. Lett.* 86 (2003) 201.
- [27] J. Xiao, Y. Peng, A. Xiao, *Hubei Chem.* 20 (2003) 7.
- [28] Y.B. Chen, *J. Chem. Ind. Eng.* 18 (1997) 9.
- [29] H.M. Huisman, P. van der Berg, R. Mos, A.J. van Dillen, J.W. Geus, *Environ. Catal.* 552 (1994) 393.
- [30] Y. Zhang, Z. Xiao, J. Ma, *J. Fudan Univ.* 42 (2003) 372.
- [31] Y. Zhang, Z. Xiao, J. Ma, *Chem. Res. Chin. Univ.* 25 (2004) 721.
- [32] Y. Zhang, Z. Xiao, J. Ma, *J. Fudan Univ.* 42 (2003) 379.
- [33] G. Centi, S. Perathoner, *Micropor. Mesopor. Mater.* 107 (2008) 3.
- [34] Y. Wu, Y. Yu, J.Z. Zhou, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 72.
- [35] F. Li, J. Liu, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1597.
- [36] H. Yi, S. Zhao, X. Tang, P. Ning, H. Wang, D. He, *Catal. Commun.* 12 (2011) 1492.
- [37] S. Zhao, H. Yi, X. Tang, P. Ning, H. Wang, D. He, *J. Rare Earths* 28 (2010) 329.

- [38] H. Wang, H. Yi, X. Tang, *Fresenius Environ. Bull.* 20 (2011) 773.
- [39] H. Wang, H. Yi, P. Ning, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 99.
- [40] H. Yi, H. Wang, X. Tang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13273.
- [41] H. Y. Wang, H. H. Yi, X. L. Tang, *Chin. J. Environ. Eng.* 6 (2012) 545.
- [42] S. Zhao, H. Yi, X. Tang, *Appl. Clay Sci.* 56 (2012) 84.
- [43] H. Y. Wang, H. H. Yi, X. L. Tang, *Appl. Clay Sci.* 70 (2012) 8.
- [44] S. Z. Zhao, H. H. Yi, X. L. Tang, C. Y. Song, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 161.
- [45] X. Wang, L. Ding, Z. Zhao, W. Xu, B. Meng, J. Qiu, *Catal. Today*, 175 (2011) 509.
- [46] M. Yan, Z. Xiao, Y. Zhang, *J. East China Univ. Sci. Technol.* 31 (2005) 7130.
- [47] W. Li, W. Shudong, Y. Quan, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 777.
- [48] S. Tan, C. Li, S. Liang, H. Guo, *Catal. Lett.* 8 (1991) 155.
- [49] C. Rhodes, S. A. Riddell, J. West, B. P. Williams, G. J. Hutchings, *Catal. Today* 59 (2000) 443.
- [50] J. West, B. P. Williams, N. C. Young, C. Rhodes, G. J. Hutchings, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 373.
- [51] J. West, B. P. Williams, N. Young, C. Rhodes, G. J. Hutchings, *Catal. Commun.* 2 (2001) 135.
- [52] F. Wang, H. Zhao, D. Zhang, J. Gao, *J. Chin. Coal Soc.* 2 (2008) 197.
- [53] Z. Gao, L. Yin, C. Li, K. Xie, *J. Fuel Chem. Technol.* 31 (2003) 249.
- [54] V. Chan, G. Dalld, *Canad. J. Chem. Eng.* 56 (1978) 751.
- [55] Z. Miroslav, *Chem. Prum.* 24 (1974) 549.
- [56] M. Akimoto, I. G. Dalla Lana, *J. Catal.* 62 (1980) 84.
- [57] J. Y. Lin, H. X. Guo, K. C. Xie, *J. Ningxia Univ.* 22 (2001) 192.
- [58] J. West, B. P. Williams, N. Young, C. Rhodes, G. J. Hutchings, *Catal. Lett.* 74 (2001) 111.
- [59] H. X. Guo, M. Q. Miao, Y. Q. Zhang, *Ind. Catal.* 5 (1999) 37.
- [60] Y. Liu, H. He, W. Xu, Y. Yu, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 4333.
- [61] S. Zhao, H. Yi, X. Tang, S. Jiang, F. Gao, B. Zhang, Y. Zuo, Z. Wang, *Sci. World J.* 2013 (2013) 1.
- [62] E. Laperdrix, I. Justin, G. Costentin, *Appl. Catal. B: Environ.* 17 (1998) 167.
- [63] P. E. Hoggan, A. Aboulayt, A. Pieplu, P. Nortier, J. C. Lavalley, *J. Catal.* 149 (1994) 300.
- [64] J. Shangguan, H. X. Guo, *J. Mol. Catal.* 11 (1997) 337.

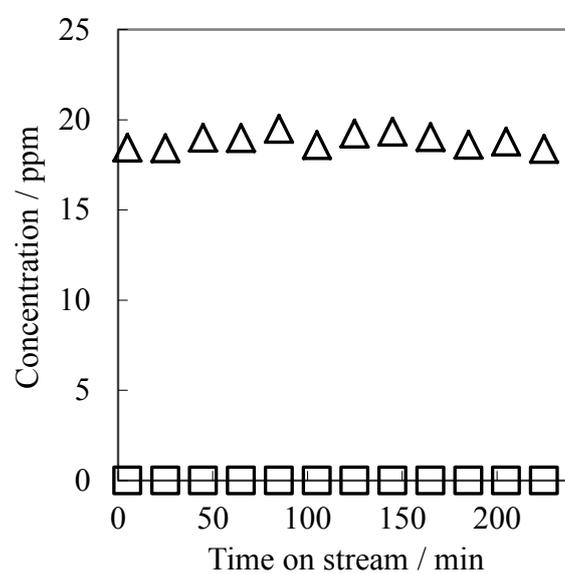


**Fig. 5-1**

Concerted mechanism of carbonyl sulfide decomposition as proposed by George<sup>[17]</sup>.

**Fig. 5-2**

Concerted scheme of carbonyl sulfide decomposition as proposed by Liu<sup>[60]</sup>.



**Fig. 5-3**

Change of concentrations of carbonyl sulfide (□) and hydrogen sulfide (△) in the effluent gas for carbonyl sulfide hydrolysis over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $150^\circ\text{C}$ . Reaction conditions: carbonyl sulfide concentration = 20 ppm, nitrogen balance; gas flow rate =  $250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; catalyst weight = 500 mg.



## 第 6 部

### 結論

第 1 部の序論では、燃料電池用の水素製造プロセスに適用可能である天然ガス中に含まれる硫黄化合物の新たな除去法として分解脱硫法を提案し、以後の第 2 部から第 5 部でその分解触媒について検討を行った。

第 2 部のゼオライトを用いた *tert*-ブタンチオール<sup>1</sup>の直接分解では *tert*-ブタンチオールを FAU 型および BEA 型のゼオライトを用いて硫化水素に分解することができた。この分解反応にはゼオライト上のブレンステッド酸点が重要な働きを有していることを明らかにした。60°C で行った長時間の試験では分解生成物のイソブテンの重合による固体の炭素生成物が触媒上に蓄積することによる活性の低下が見られた。この劣化挙動はゼオライトの酸量に依存し、酸量と劣化速度は比例関係にあることを見出した。一方、十分に反応速度が得られる 150°C 程度の高温での反応では劣化は見られなかった。このことから劣化の原因となるイソブテンの重合はゼオライトの細孔内で起きている可能性が高いことがわかった。

第 3 部の金属酸化物を用いたメタンチオール<sup>2</sup>の直接分解ではメタンチオールを Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> などの金属酸化物触媒を用いて硫化水素に分解することができ、特に TiO<sub>2</sub> は高い活性を示した。メタンチオール分解反応の長時間試験では反応温度 500°C の場合、炭素析出を伴う活性の低下が見られた。一方、300°C 付近の反応では触媒の劣化は確認されず、活性を維持していた。このことから TiO<sub>2</sub> 上のメタンチオール分解は温度に依存して 2 つの反応が起こることを明らかにした。

第 4 部のニッケル系触媒を用いたジメチルスルフィド<sup>3</sup>の直接分解ではジメチルスルフィドを金属酸化物上で硫化水素に分解することができた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が比較的高い活性を有していたが、温度の低下と共に急激に分解活性は低下し、400°C 以下ではほとんど分解活性を示さなかった。そこで、担持金属触媒を検討したところ NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が高い分解活性を有しており、350°C 以上でジメチルスルフィドを完全に分解することができた。また、NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた初期のジメチルスルフィドの分解挙動は時間の経過と共に上昇した。さらに、使用後触媒が NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化していたことから、NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の硫化物がより高い分解活性を有する活性種であることを明らかにした。一方、長時間試験では炭素種または硫黄種が触媒上に蓄積することによる活性の低下が確認されたが、NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は炭素種を生成しない活性点を有していることがわかった。

第 5 部の硫化カルボニルの分解触媒の調査では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{TiO}_2$  に代表される金属酸化物触媒を用いた加水分解により比較低温和な条件で硫化水素に分解できることがわかった。硫化カルボニルの分解反応には触媒上の水酸基と塩基点が影響していた。水の添加は表面水酸基を補填するために行われることから、過剰な添加は硫化カルボニルの触媒への解離吸着との競合を起し、活性の低下につながるということが明らかになった。

*tert*-ブタンチオール及び硫化カルボニルは低温で完全に硫化水素へ分解することができたが、メタンチオール及びジメチルスルフィドの分解反応では、高温の場合、炭素析出を伴う触媒劣化が起り、低温では副生物が観察された。このことから、メタンチオールとジメチルスルフィドの分解触媒は完成に至っておらず、更なる検討が必要である。将来の展望としては、触媒劣化の起らない低温での反応を基に検討を重ねる必要があると考えている。加水分解を行う硫化カルボニルを除き、本論文で扱った硫黄化合物は C-S 結合が重要なポイントである。副生物はいずれも、C-S 結合が切断された後、別の炭素または硫黄原子と再結合することにより、生成していると考えられる。従って、C-S 結合の再結合を防ぐことが可能な触媒を設計することにより、低温での副生物生成の抑制が期待できる。

このように、製品化には更に検討を重ねる必要があるが、本研究では硫黄化合物の直接分解に関する反応挙動の傾向を明らかにしたことで、水素化脱硫法や吸着脱硫法に替わる分散型の小型燃料電池発電システム用の水素製造プロセスに適した新たな脱硫プロセスの開発への指針を得ることができた。

## 研究業績

### 主要研究論文(査読付き原著論文)

1. Takashi Mukoyama, Naohiro Shimoda, Shigeo Satokawa  
“Catalytic decomposition of methanethiol to hydrogen sulfide over  $\text{TiO}_2$ ”  
Fuel Process. Technol. 131 (2015) 117.
2. Takashi Mukoyama, Mitsuo Toya, Shintaro Hayano, Kohei Urasaki, Naohiro Shimoda, Shigeo Satokawa  
“Decomposition of *tert*-butanethiol into hydrogen sulfide without hydrogen addition over H-Y and H-beta zeolites”  
J. Jpn. Petrol. Inst. 58 (2015) accepted.

### その他の研究論文(査読付き原著論文)

1. Takashi Mukoyama, Ryosuke Kurihara, Shigeo Satokawa  
“Adsorptive separation of ethanol blended gasoline on zeolite”  
J. Jpn. Petrol. Inst. 57 (2014) 29.
2. Kouhei Urasaki, Shunsuke Takagi, Takahi Mukoyama, Jayaraj Christopher, Kaori Urasaki, Shigeru Kato, Akihiro Yamasaki, Toshinori Kojima, Shigeo Satokawa  
“Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction”  
Appl. Catal. A: Gen. 411-412 (2012) 44.

### その他の研究論文(査読なし原著論文)

1. 栗原瞭輔・向山昂・浦崎浩平・山崎章弘・里川重夫  
「ゼオライトを用いたエタノール混合ガソリン燃料の吸着分離」  
成蹊大学理工学研究報告 48 (2011) 105.

学会発表 (国内会議)

1. 向山昂・霜田直宏・里川重夫  
2A10 「金属酸化物触媒を用いたメタンチオール の直接分解」  
石油学会 第 44 回石油・石油化学討論会  
旭川グランドホテル (北海道) 2014.10.17
  
2. 笠原雅樹・向山昂・里川重夫  
2B15 「Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上でのジメチルスルフィド分解」  
石油学会 第 43 回石油・石油化学討論会  
北九州国際会議場 (福岡県) 2013.11.15
  
3. 向山昂・笠原雅樹・霜田直宏・里川重夫  
1E23 「金属酸化物触媒を用いたメタンチオール の直接分解」  
触媒学会 第 112 回触媒討論会  
秋田大学 (秋田県) 2013.9.18
  
4. 笠原雅樹・向山昂・戸谷光男・浦崎浩平・里川重夫  
2C20 「ゼオライト触媒によるターシャリーブタンチオール の分解」  
石油学会 第 42 回石油・石油化学討論会  
秋田キャッスルホテル (秋田県) 2012.10.12
  
5. 栗原瞭輔・向山昂・山崎章弘・里川重夫  
1B01 「エタノール混合ガソリンの膜分離」  
石油学会 第 42 回石油・石油化学討論会  
秋田キャッスルホテル (秋田県) 2012.10.11
  
6. 栗原瞭輔・向山昂・浦崎浩平・小島紀徳・山崎章弘・里川重夫  
1B07 「ゼオライトを用いたエタノール混合ガソリン燃料の吸着分離」  
石油学会 第 41 回石油・石油化学討論会  
山口県教育会館 (山口県) 2011.11.10
  
7. 栗原瞭輔・向山昂・浦崎浩平・小島紀徳・里川重夫  
P22 「ゼオライトを用いたエタノール混合ガソリン燃料の吸着分離」  
石油学会 第 60 回研究発表会 (第 16 回 JPIJS ポスターセッション)  
タワーホール船堀 (東京都) 2011.5.18

8. 高木俊輔・向山昂・浦崎浩平・小島紀徳・里川重夫  
 P43「酸化カルシウム触媒によるトリオレインと各種アルコールのエステル交換反応」  
 石油学会 第 59 回研究発表会 (第 15 回 JPIJS ポスターセッション)  
 タワーホール船堀 (東京都) 2010.5.20
9. 向山昂・栗原瞭輔・浦崎浩平・山崎章弘・小島紀徳・里川重夫  
 Q323「エタノール混合ガソリンからのエタノールとガソリンの吸着分離」  
 化学工学会 第 42 回秋季大会  
 同志社大学 (京都府) 2010.9.8
10. 高木俊輔・向山昂・浦崎浩平・山崎章弘・小島紀徳・里川重夫  
 Q324「油脂のエステル交換反应用 CaO 触媒の溶出に対するアルコール種の影響」  
 化学工学会 第 42 回秋季大会  
 同志社大学 (京都府) 2010.9.8
11. 里川重夫・向山昂・高木俊輔・浦崎浩平・山崎章弘・小島紀徳  
 3D24「酸化カルシウム触媒を用いたトリオレインとエタノールのエステル交換」  
 触媒学会 第 104 回触媒討論会  
 宮崎大学 (宮崎県) 2009.9.29
12. 向山昂・高木俊輔・浦崎浩平・山崎章弘・小島紀徳・里川重夫  
 N305「固体触媒を用いたバイオディーゼル燃料製造でのアルコール種の影響」  
 化学工学会 第 41 回秋季大会  
 広島大学 (広島県) 2009.9.18

学会発表 (国際会議)

1. Takashi Mukoyama, Naohiro Shimoda, Shigeo Satokawa  
GP1051 “Catalytic decomposition of methanethiol on TiO<sub>2</sub>”  
7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7)  
Kyoto (Japan) 2014.6.2
  
2. Takashi Mukoyama, Sayumi Mori, Shigeo Satokawa  
POSTER2-T5-162 “Catalytic decomposition of methanethiol on metal oxides without hydrogen addition”  
XIth European Congress on Catalysis (Europa Cat XI)  
Lyon (France) 2013.9.3
  
3. Takashi Mukoyama, Ryosuke Kurihara, Kohei Urasaki, Shigeo Satokawa  
P-039 “Adsorptive separation of ethanol from ethanol-blended gasoline by zeolites”  
International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2012 (ZMPC2012)  
Hiroshima (Japan) 2012.7.29
  
4. Shunsuke Takagi, Takashi Mukoyama, Kohei Urasaki, Toshinori Kojima, Shigeo Satokawa  
PM193 “Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in transesterification of triolein”  
Xth European Congress on Catalysis (Europa Cat X)  
Glasgow (UK) 2011.8.29

## 謝辞

この博士学位論文は 2012 年から 2015 年の間に成蹊大学大学院理工学研究科理工学専攻物質生命コースの環境材料化学研究室で行った研究をまとめたものです。

本研究を進めるにあたり、多忙な中、貴重な時間を割いてご指導くださいました里川重夫教授に熱く御礼申し上げます。また、霜田直宏助教にも様々な御助言を頂きました。長期に渡り大変お世話になりました。博士論文を完成させることができましたのもお二人のお力添えがあってのことです。心より御礼申し上げます。

副査をお引き受け頂きました小島紀徳教授、山崎章弘教授、五十嵐哲教授にもゼミ等を通じまして多くの御意見、御指導を頂き、大変お世話になりました。先生方より御教授頂きました御指摘は研究を進める上で有用なものでした。深く御礼申し上げます。

また、脱硫チームを始めとした研究室の皆様には公私ともに大変お世話になりました。深く感謝致します。

最後に、長い学生生活を支えて頂いた両親と応援して頂いた親族の皆様にご心より御礼申し上げます。

2015 年  
向山 昂