[Research Note]

Elimination of H₂S Contained in Biogas by Metal-supported Active Carbon AdsorbentsYoshihiro IKUSHIMA^{†1)*}, Masataka IKUSHIMA^{†1)}, Syuhei YAMAGUCHI^{†2)}, and Hidenori YAHIRO^{†2)}^{†1)} IH Technology Corp., 3-5-50 Takihama, Niihama, Ehime 792-0893, JAPAN^{†2)} Graduate School of Science and Engineering, Ehime University,
Bunkyo-cho 3, Matsuyama 790-8577, JAPAN

(Received April 13, 2012)

Metal-supported active carbon adsorbents were applied to remove the small amount of H₂S contained in biogas CH₄. H₂S adsorption experiments using column type-equipment demonstrated that copper-supported active carbon exhibited high H₂S adsorption ability. From the practical point of view, the width and the rate of the adsorption layer were estimated using copper-supported active carbons. Assuming that the metal ion was initially coordinated with oxygen atoms in H₂O molecules, the energy change in substituting a H₂O molecule by a H₂S molecule was calculated using a calculation program for the *ab initio* molecular orbital method (Gaussian 09). The results of these energy calculations suggest that Cu⁰ and Cu⁺ species have the highest adsorption affinity with H₂S among various metal and metal ions, in agreement with the present experimental results.

Keywords

Active carbon adsorbent, Biogas, Desulfurization, Methane, Computer analysis

1. 緒 言

バイオガスは、下水汚泥、食品廃棄物および家畜糞尿等を嫌気性発酵させて発生するメタンと二酸化炭素を主成分とするガスであり、各地でその利用が検討されている。このバイオガスは燃焼しても全体として二酸化炭素を増加させない、いわゆるカーボンニュートラルであるため、地球温暖化対策として注目されている。地球温暖化対策として、エネルギー供給構造高度化法により、エネルギー事業者には非化石エネルギー源の利用が義務付けられ、さらにガス事業者にはバイオガスの利用が義務付けられている。このためエネルギー事業者およびガス事業者では各自自治体等が製造するバイオガスを都市ガスに導管注入することで、バイオガスの利用拡大を図る取組みが行われている。

バイオガスはその精製工程において、70～90 % の硫化水素 (H₂S) が除去され、メタン (CH₄) 純度 97 % まで精製されているが、それでもなおバイオガス中の H₂S の濃度は 20～60 mg/Nm³ と高く、都市ガス受入れ規格である 1.0 mg/Nm³ 以下まで精製できていない。そのため、既存の都市ガスへの導管注入量が制限されており、バイオガスの用途は精製されたバイオガスの 70 % に過ぎず、30 % が未使用のまま廃棄されている。すなわち、バイオガス中の H₂S の濃度を都市ガス受入れ規格まで下げることで、バイオガスを都市ガスへの導管注入等に利用できる。

H₂S 除去には簡便な吸着法の利用が有効である。これまでに単独あるいは複数の金属を含んだ金属酸化物^{1)~6)} や金属を担持した活性炭^{7)~9)} などを用いた H₂S 除去剤が報告されている。このように H₂S 除去に関する文献は古くから多数存在するが、CH₄ 中での H₂S 除去に関する報告はいくつもの特許¹⁰⁾ を除けばその例は少なく、吸着剤の設計指針が確立されていないのが現状である。本研究では、(1) 高い H₂S 吸着性能を持つ吸着剤を用いて、CH₄ 中の H₂S を除去するための吸着剤設計に関する基礎的なデータを得ること、(2) 金属イオンへの H₂S の吸着能を化学計算により検討し、実際に金属イオンを添着した活性炭吸着剤を用いた H₂S 除去実験結果と計算から得られた結果を検証することを目的とした。

2. 実 験**2.1. 金属塩を添着した活性炭の調製**

活性炭 ((株)クラレケミカル、比表面積 1400 m²/g, 10/30 Mesh) を担体とし、CuSO₄、CuCl₂ を添着した吸着剤 (吸着剤-1, -2) および NiSO₄ を添着した吸着剤 (吸着剤-3) を (株)クラレケミカルに依頼して調製した (Table 1)。各種金属化合物を金属として約 20 wt% 添着した。市販活性炭 (やし殻を用いて無酸素、700 °C で炭化後、含有率 15 vol% の水蒸気雰囲気、900～1000 °C で賦活) を比較のための試料として用いた。

2.2. 活性炭の評価実験

活性炭の H₂S 吸着測定は Fig. 1 に示す自作のカラム式評価装置を用いて行った。カラム式評価装置は、(A) 全硫黄分析装置 ((株)堀場製作所, TS-360)、(B) 恒温槽、(C) デジタルマスフローコントローラー (アズビル(株), CMQ-V)、(D) ス

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: y-ikushima@hagio.co.jp

ステンレス製カラム（内径22.1 mm×長さ250 mm）、（E）6 mmφステンレス配管から構成されている。ステンレス製カラムに調製した吸着剤96 mL（吸着剤-1: 50 g, 吸着剤-2: 45 g, 吸着剤-3: 48 g, 市販活性炭: 43 g）を充填した後、評価装置に接続して恒温槽内で漏れチェックを行った。バイオガスのモデルガスとして、H₂Sを3 wt% 含んでいるCH₄を用いた。流速5.4 L/min（LV=1400 cm/min）、吸着剤温度40℃、圧力0.10 MPaで吸着実験を行った。

また、250 mmカラムを5本直列（全長1250 mm）に接続した連結により吸着実験を実施した。カラム装置および実験条件は前述の装置および条件で行った。カラムはNo. 1, No. 2, No. 3, No. 4, No. 5と接続し、各カラム出口でガスをサンプリングしてH₂S濃度を測定し、吸着帯の長さ、吸着帯の移動速度を算定した。

2.3. 化学計算を用いた金属イオンに対するH₂Sの吸着能力の検討

金属イオンの周りの環境は、酸化物イオンが配位した酸化物や水酸化物イオンが配位した水酸化物など様々な状況が想定できるが、本研究では最も簡略したモデルとして、金属イオンは6配位八面体構造ですべてH₂Oが配位していると仮定し（ $[M(H_2O)_6]^{n+}$ ）、また1分子の配位H₂OとH₂Sの交換反応（Eq. (1)）が起こると仮定して計算を行った。

価数およびスピンの数からそれぞれの化合物（ $[M(H_2O)_6]^{n+}$, $[M(H_2O)_5(H_2S)]^{n+}$, H₂O, H₂S）のスピンの多重度を求め（Table 2）、あらかじめおおよその分子座標を設定した。今回の計算では、Eq. (1)の反応前後で、金属イオンの酸化数やスピンの多重度の

変化が起こらないと仮定した。基底関数の依存性によるデータのずれを避けるために、それぞれの化合物の各原子について同じレベルの基底関数（M: 6-31G+ (4p); S, O, H: 6-31G (d)）を用いた。分子軌道計算プログラム Gaussian 09を用いて、それぞれの化合物の構造の最適化を行い、大きな構造変化を伴わずに構造最適化が完了したものについて、全エネルギーを算出した。各金属錯体 $[M(H_2O)_6]^{n+}$ と $[M(H_2O)_5(H_2S)]^{n+}$ の全エネルギーをそれぞれ $E([M(H_2O)_6]^{n+})$, $E([M(H_2O)_5(H_2S)]^{n+})$, および H₂O と H₂S の全エネルギーをそれぞれ $E(H_2O)$, $E(H_2S)$ とした。生成エネルギー ΔE は Eq. (2) に示すように、生成系の全エネルギーから原系の全エネルギーを差し引くことで求めた。

$$\Delta E = \left\{ E([M(H_2O)_5(H_2S)]^{n+}) + E(H_2O) \right\} - \left\{ E([M(H_2O)_6]^{n+}) + E(H_2S) \right\} \quad (2)$$

3. 結果および考察

3.1. H₂S 吸着実験

Fig. 2に各種吸着剤のH₂S吸着測定結果を示す。吸着剤-3および市販活性炭では通ガス量が、それぞれ400 L, 1900 Lで破過が始まるのに対し、吸着剤-1, 吸着剤-2では3500 L以上通ガスしても破過は起こらなかった。したがって、H₂S吸着能は、吸着剤-2>吸着剤-1>（市販活性炭）>吸着剤-3の順となり、銅を含む吸着剤が高いH₂S吸着能力を示すことが明らかとなった。また、吸着剤-1は市販活性炭の約2倍の性能を示すことが分かった。さらに、吸着剤-1と吸着剤-2の比較から、H₂S吸着は添着する際のカウンターアニオンにも影響されている。これはカウンターアニオンの種類によって銅イオンの分散状態が変化したことに由来すると考えられるが、詳細については現在検討中である。

3.2. 吸着帯の長さ移動速度

H₂S吸着装置の設計においては、吸着剤の吸着帯の幅と速度が重要な因子であり、これらの因子は吸着機構で異なる。吸着

Table 1 Adsorbents Used in the Present Study

Adsorbents	Additive	Metal content [wt%]
1	CuSO ₄	19.6
2	CuCl ₂	26.2
3	NiSO ₄	24.6

Support material: active carbon 10/32 Mesh.

Fig. 1 Schematic View of the Experimental Apparatus for the Adsorption Test

時に吸着剤層は、入口側から、(1) 吸着平衡に達した部分、(2) 吸着が進行している部分 (吸着帯)、(3) 未吸着層の三つの部分があり、これが出口に向かって移動する。吸着帯が吸着層出口に達すると吸着されなかった H_2S が出口気体中に出てくる状態が破過であり、この時点で吸着操作は終了となる。吸着層出口における破過曲線は、流体本体流れ中の H_2S の軸方向拡散および流体本体流れから吸着剤表面への物質移動速度に依存する。また、吸着剤表面への物質移動速度は吸着剤粒子近傍の境界物質移動と吸着剤粒子内の拡散抵抗および吸着質の濃度勾配等の要因で決まる。

吸着剤-1を利用して、5本のカラムの連結による H_2S 吸着実験を行った。Fig. 3に示すように各カラムの破過曲線を作成し、その破過曲線から吸着帯の長さを求めた。吸着層に飽和帯とし

Fig. 2 H_2S Breakthrough Curves of (▲) Adsorbent-1, (■) Adsorbent-2, (●) Adsorbent-3, and (◆) Commercial Adsorbent

て C/C_0 (カラム入口濃度に対する出口濃度) = 0.90 以上が形成された後、吸着帯が形成されるため、吸着帯の長さはその飽和帯から破過点 (1 mg/Nm^3) までの吸着層の長さで表すことができる。Fig. 3に示すようにカラム No. 1の C/C_0 が 25 m^3 で 0.90 を超えていることから、通ガス量 25 m^3 以上でカラム No. 1では飽和帯が形成していると考えられる。通ガス量が 25 m^3 の時、カラム No. 2, No. 3, No. 4は既に破過点を超え、No. 5は破過点手前であった。5本のカラム全長は 1250 mm でカラム No. 1は既に飽和帯であり、またカラム No. 5は破過点手前であることから、吸着帯長さは 750 mm ($1250 - 250 \times 2 = 750 \text{ mm}$) 以下と計算できる。

一方、吸着帯の移動速度は、吸着帯が形成された後の破過点

Fig. 3 H_2S Breakthrough Curves (C/C_0) of Adsorbent-1 in (◆) No. 1, (■) No. 2, (▲) No. 3, (×) No. 4, and (●) No. 5 of Five Tandem Columns

Table 2 Total Energy E and ΔE of Metal Complexes

	Charge	Spin	2S + 1	Total energy E [kJ/mol]	ΔE [kJ/mol] ^{a)}
$[\text{Zn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	0	1	-5874232.243	
$[\text{Zn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{2+}$	2	0	1	-6722154.053	52.94329939
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	1	2	-5509544.847	
$[\text{Cu}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{2+}$	2	1	2	-6357482.517	37.08325776
$[\text{Cu}(\text{I})(\text{H}_2\text{O})_6]^+$	1	0	1	-5510404.605	
$[\text{Cu}(\text{I})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^+$	1	0	1	-6358404.962	-25.60386287
$[\text{Cu}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_6]^0$	0	1	2	-5510579.252	
$[\text{Cu}(\text{O})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^0$	0	1	2	-6358640.399	-86.39424354
$[\text{Ni}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	2	3	-5162620.037	
$[\text{Ni}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{2+}$	2	2	3	-6010517.274	77.51622031
$[\text{Ca}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	0	1	-2982001.354	
$[\text{Ca}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{2+}$	2	0	1	-3829902.627	73.48048549
$[\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	4	5	-4520498.412	
$[\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{2+}$	2	4	5	-5368401.842	71.32250828
$[\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3	5	6	-4518938.583	
$[\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{3+}$	3	5	6	-5366841.75	71.58697489
$[\text{Co}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	3	4	-4833165.719	
$[\text{Co}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{2+}$	2	3	4	-5680910.269	230.2031705
$[\text{Mn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2	5	6	-4224672.793	
$[\text{Mn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{2+}$	2	5	6	-5072585.446	62.09970439
$[\text{Al}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3	0	1	-1837978.697	
$[\text{Al}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{3+}$	3	0	1	-2685835.228	118.2225657
H_2O	0	0	1	-200611.707	
H_2S	0	0	1	-1048586.460	—

a) $\Delta E = \{E([\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{S})]^{n+}) + E(\text{H}_2\text{O})\} - \{E([\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}) + E(\text{H}_2\text{S})\}$.

Fig. 4 H₂S Breakthrough Curves (H₂S concentration) of Adsorbent-1 in (◆) No. 1, (■) No. 2, (▲) No. 3, (×) No. 4, and (●) No. 5 of Five Tandem Columns

が移動する速度をグラフから読み取ることによって得られる。**Fig. 4**から破過点を見ると、カラム No. 2からカラム No. 3でバイオガスの流量が5 m³、カラム No. 3からカラム No. 4でバイオガスの流量が6 m³となり、破過点の移動にはバイオガスとして平均流量が5.5 m³であった。これは吸着帯が250 mmを移動するのに要した通ガス量は5.5 m³であることを意味する。すなわち、吸着帯の移動速度は0.2 m³通ガスで10 mm移動することが分かった。

3.3. 種々の金属イオンに対する H₂S 吸着能力の計算化学による検証

Table 2に11種類の金属あるいは金属イオン (M=Zn²⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Cu⁰, Ni²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Al³⁺) に対して, Eq. (1) の交換反応を仮定して計算された [M(H₂O)₆]ⁿ⁺, [M(H₂O)₅(H₂S)]ⁿ⁺, H₂O, H₂S の全エネルギー ($E([M(H_2O)_6]^{n+})$, $E([M(H_2O)_5(H_2S)]^{n+})$, $E(H_2O)$, $E(H_2S)$) および Eq. (2) より計算された ΔE をまとめた。 ΔE の序列は, Cu⁰(-86.3 kJmol⁻¹) < Cu⁺(-25.6) < Cu²⁺(+37.1) < Zn²⁺(+52.9) < Mn²⁺(+62.1) < Fe²⁺(+71.3) < Fe³⁺(+71.5) < Ca²⁺(+73.5) < Ni²⁺(+77.5) < Al³⁺(+118.2) < Co²⁺(+230.2) であった。H₂S が金属イオン上の水分子の代わりに配位したとき, 生成エネルギーが低いものほど H₂S 吸着生成物が生じやすいと考えられるので, 種々の金属イオンの H₂S の吸着能は, Cu⁰>Cu⁺>Cu²⁺>Zn²⁺>Mn²⁺>Fe²⁺>Fe³⁺>Ca²⁺>Ni²⁺>Al³⁺>Co²⁺となる。この結果から, 本研究で検討した種々の金属イオンの中で, H₂S の吸

着能は銅イオン (Cu⁰, Cu⁺, Cu²⁺) が高く, 特に還元された Cu⁰, Cu⁺種が良い H₂S 吸着能を示すことが分かった。以上の結果は, 金属イオンと硫黄化合物の吸着能力を説明する一つの指標と考えることができ, 銅を添着した活性炭が良い吸着能を示した本研究の H₂S 吸着実験結果と一致することが分かった。

4. 結 言

本研究では, バイオガス中の H₂S を除去するための吸着剤について検討した。H₂S 吸着能は種々の金属 (イオン) の中で銅 (イオン) が高く, 特に還元された Cu⁰, Cu⁺種が良い H₂S 吸着能を示す計算結果を得た。また, 銅を担持した活性炭を調製し, カラム式評価装置を用いて H₂S 吸着実験を行い, 計算による探索結果により, 銅を活性炭に添着させることが妥当であることが支持された。さらに, 本活性炭を用いて, 実用化に必要な活性炭の吸着帯の幅と速度を見積もった。

謝 辞

本研究は平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業で実施された。

References

- 1) Karayilan, D., Dogu, T., Yasierli, S., Dogu, G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5221 (2005).
- 2) Westmoreland, P. R., Harrison, D. P., *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 659 (1976).
- 3) Ahmed, M. A., Alonso, L., Palacios, J. M., Cilleruelo, C., Abanades, J. C., *Solid State Ionics*, **138**, 51 (2000).
- 4) Lew, S., Jothimurugesan, K., Flytzani-Stephanopoulos, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 535 (1989).
- 5) Pineda, M., Palacios, J. M., Alonso, L., Garcia, E., Moliner, R., *Fuel*, **79**, 885 (2000).
- 6) Akiti Jr., T. T., Constant, K. P., Doraiswamy, L. K., Wheelock, T. D., *Adv. Environ. Res.*, **5**, 31 (2001).
- 7) Monteleone, G., Francesco, M. D., Galli, S., Marchetti, M., Naticchioni, V., *Chem. Eng. J.*, **173**, 407 (2011).
- 8) Crespo, D., Qi, G., Wang, Y., Yang, F. H., Yang, R. T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1238 (2008).
- 9) Huang, C.-C., Chen, C.-H., Chu, S.-M., *J. Hazard. Mater.*, **B136**, 866 (2006).
- 10) Masaki, I., Jpn. Kokai Tokyo Koho JP2000-246913 (2000).

要 旨

金属担持活性炭吸着剤を用いたバイオガス中の硫化水素除去

幾島 嘉浩^{†1)}, 幾島 将貴^{†1)}, 山口 修平^{†2)}, 八尋 秀典^{†2)}^{†1)} IHテクノロジー(株), 792-0893 愛媛県新居浜市多喜浜三丁目5番50号^{†2)} 愛媛大学大学院理工学研究科物質生命工学専攻, 790-8577 松山市文京町3

CH₄中に含まれている少量のH₂Sを除去するための金属担持活性炭吸着剤について検討した。銅を担持した活性炭を調製し、カラム式評価装置を用いてH₂S吸着実験を行った結果、高いH₂S吸着能を示した。さらに、銅を担持した活性炭を用いて、実用化に必要な活性炭の吸着帯の幅と速度を見積もった。エネルギー計算では、金属イオンに配位している酸素原子をすべて

水分子として仮定し、それが硫化水素と入れかわったときのエネルギー差を分子軌道計算プログラム Gaussian 09を用いて算出した。エネルギー計算結果から、種々の金属（イオン）を担持した活性炭の中で、Cu⁰、Cu⁺種を担持した活性炭が高いH₂S吸着能力を有することが明らかとなり、計算による結果が実際の吸着実験結果と比較して妥当であるとの知見を得た。

.....