

## Co 交換 H-BEA 型ゼオライトを用いた ジメチルスルフィドの分解

(成蹊大\*・九州大\*\*) かどなが り な おおしまかずまさ やまもとちさと うちだ あ す か あおきりょうこ さとかわしげお  
○門永梨奈\*・大島一真\*\*・山本千智\*・内田明日香\*・青木涼子\*・里川重夫\*

### 1. 緒言

二酸化炭素排出量を抑えることが可能である家庭用燃料電池システムの原料として用いられる都市ガスには付臭剤として硫黄化合物が含まれているが、水蒸気改質触媒の触媒毒となるため予め取り除く必要がある。本研究ではジメチルスルフィド ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、以下 DMS) を対象とし、水素を添加せずに硫化水素などの除去しやすい物質に転換することを目的としている。これまでアルミナにニッケルを担持して硫化させた  $\text{NiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  や硫化処理が不要な H-BEA 型ゼオライト ( $\text{Si}/\text{Al}=18.5$ ) が DMS 分解に高い活性を示すことを見出した<sup>1)2)</sup>。より DMS 分解能の高い触媒の開発を目指すため、H-BEA 型ゼオライトに各種金属を担持したところ Co/H-BEA が高活性を示した。本研究では Co/H-BEA において、詳細に反応温度の影響や Co 導入量と DMS の分解挙動との関係を調べることで、適切な反応条件および触媒の最適化の検討を行った。また、触媒上に形成された活性点構造とその役割についても検討した。

### 2. 実験

触媒は H-BEA 型ゼオライト ( $\text{Si}/\text{Al}=18.5$ 、クラリアント触媒社製) と硝酸コバルト水溶液を用いて含浸法にて調製した。H-BEA 型ゼオライト 3.0 g に対してイオン交換水 100 mL とコバルト硝酸塩をコバルトの担持量が 2.8、2.1、1.4、1.1wt% になるよう加えた。50°C で攪拌し、減圧下 70°C で蒸発乾固させた後、110°C で 24 h 乾燥させ、400°C で 2 h 焼成して触媒とした。

DMS 分解試験は常圧固定層流通式反応器を用いて行った。触媒 100 mg を反応管 (6 mm i.d.) に充填し、反応温度は 300–500°C で行った。原料となる DMS 濃度は 100 ppm ( $\text{N}_2$  balance)、流量は  $100 \text{ mL min}^{-1}$  で供給し、出口ガスは GC-FPD および GC-FID を用いて分析した。

### 3. 実験結果および考察

Co(2.8wt%)/H-BEA ゼオライトを用いて各温度で DMS 分解試験を行い、適切な反応条件を検討した。Fig. 1 は、試験開始 4 h 後の出口ガス中の各硫黄成分存在割合を示している。300°C では未反応の DMS の割合が 80% であり、ほとんど DMS 分解反応が起こっていないことが分かった。350°C では未反応 DMS は無いものの吸着した成分が半数を占めており、生成した  $\text{H}_2\text{S}$  の割合は 15% であった。従って 350°C 以下

では、DMS 分解の反応性は低いことが分かった。400°C の場合は他の反応温度よりも  $\text{H}_2\text{S}$  の割合が 70% と高いことから、分解脱硫に適した条件といえる。一方、450°C 以上では  $\text{H}_2\text{S}$  に加え、再びメタンチオールが検出された。

続いて Co 担持量の検討を行った。Fig. 2 は各 Co 担持量の試験開始 4 h 後の出口ガス中の各硫黄成分存在割合を示している。Co を担持していない H-BEA ゼオライトでは  $\text{H}_2\text{S}$  生成量が 10% 以下であり、半数以上が未反応 DMS であった。一方で Co を担持した触媒はどれも  $\text{H}_2\text{S}$  生成量が 70% 以上であり、DMS 分解活性が向上した。特に Co(1.4wt%)/H-BEA ゼオライトが最も高い  $\text{H}_2\text{S}$  生成量を示した。

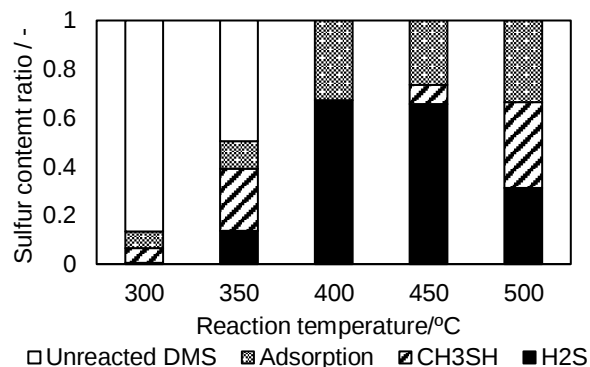


Fig. 1 Sulfur products distribution in the DMS decomposition test of Co(2.8wt%)/H-BEA at 4 h after the start of reaction.

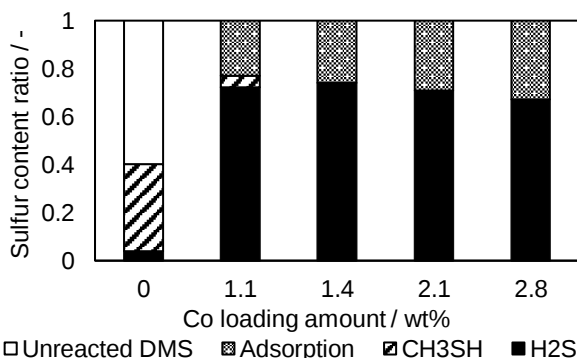


Fig. 2 Sulfur product distribution at 4 h after the start of the reaction in the DMS decomposition test with Co/H-BEA at each Co loading (400°C).

1) Shimoda, N., Koide, N., Kasahara, M., Mukoyama, T., Satokawa, S., *Fuel*, **232**, 485 (2018).

2) Oshima, K., Kadonaga, R., Shiba, M., Sohmiya, M., Satokawa, S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 27647 (2020).