

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 17 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340077

研究課題名(和文) 消化ガス精製用標的分子捕捉型複合吸着剤の開発とガス分離濃縮システムへの応用

研究課題名(英文) Development of target-molecule-capture type adsorbents composite and its application to gas separation-concentration system

研究代表者

松本 明彦 (MATSUMOTO, Akihiko)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90239088

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：下水汚泥の発酵で生ずる消化ガス中のメタンの有効利用のため、二酸化炭素CO<sub>2</sub>、硫化水素H<sub>2</sub>S、シロキサンなどの不純物の除去が必要である。本研究では各不純物の除去に最適な吸着剤を開発して複合化した「標的分子補足型複合吸着剤」の開発を目指した。その結果、CO<sub>2</sub>の吸着分離剤は、Na型低シリカゼオライトが最適であることを見出した。硫化水素(H<sub>2</sub>S)吸着は、遷移金属酸化物を高分散担持した活性炭が有効であることが分かった。シロキサンの吸着剤には表面の極性・細孔径制御した活性炭素系の吸着剤が有望であった。以上の知見から、これらの吸着剤を複合化した「標的分子補足型複合吸着剤」を開発した。

研究成果の概要(英文)：Removal of impurities in biogas, such as carbon dioxide CO<sub>2</sub>, hydrogen sulfide H<sub>2</sub>S and siloxane, is absolutely imperative for effective utilization of methane generated by anaerobic fermentation of sewage sludge. This research aimed at development of target-molecule-capture type adsorbents composite and its application to gas separation-concentration system. As a result, a sodium type of a low silica zeolite is the most suitable as an adsorbent of CO<sub>2</sub>. An active carbon with highly-dispersed transition metal oxide is effective as an adsorbent of H<sub>2</sub>S. An activated carbon adsorbent with controlled surface polarity and pore sizes has promise as a siloxane adsorbent. A target-molecule-capture type adsorbents composite is developed by combination of these adsorbents.

研究分野：吸着化学

キーワード：吸着 消化ガス ゼオライト 活性炭 真空圧カスイング吸着 二酸化炭素 硫化水素 シロキサン

1. 研究開始当初の背景

地球の温暖化防止と循環型社会の構築のためには、カーボンニュートラルなバイオマス資源の有効利用が急務である。下水汚泥の嫌気性消化により生じる消化ガスはメタンを含み、バイオマス資源として注目されている。このため、消化ガスの有効利用が国内外で研究されており、国内では約 300 箇所での下水処理場で嫌気性消化が行われ、消化ガスが得られている。しかし消化ガスのメタン含有率は約 60%に過ぎず、不純物として約 40%の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と微量の水蒸気、硫化水素(H<sub>2</sub>S)、環状シロキサン([(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>4</sub> (D4)、[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>5</sub> (D5))などを含むため、燃焼により得られる熱量は低い。また、微量不純物のH<sub>2</sub>S やシロキサンは燃焼により、腐食性のイオウ酸化物(SO<sub>x</sub>)や凝集・固着する二酸化ケイ素(シリカ)を生成するために、消化ガスを発電・熱供給に利用する場合は、こうした反応生成物からガス燃焼設備の損傷を防止するための対策が必要となる。この対策の煩雑さから、現在消化ガスのほとんどは利用されずに焼却されており、下水処理場の自家発電や消化槽の加温に有効に利用されているのは消化ガス全体のわずか 30%に過ぎない<sup>1,2</sup>。消費ガスを高熱量燃料としての利用を促進するには、CO<sub>2</sub>と不純物を除去してメタン濃度を高める必要がある。

現在、消化ガスの不純物を除去してメタン濃度を高めるために、ゼオライト、活性炭、シリカゲルなどの多孔体が利用され始めている。しかし、大量の消化ガスを少ないエネルギー消費で精製し、かつ吸着剤の再生利用回数を増やすため、吸着剤の更なる高性能化が解決すべき課題となっている。

多孔体への気体の吸着を、その気体の臨界温度  $T_c$  以下で行うと、気体は多孔体の細孔内に凝縮して吸着するため、多量に効率よく吸着する。表 1 に示すように、消化ガスの成分のうち、メタン以外は  $T_c$  (あるいは融点) が常温以上であるから、常温近傍での吸着による除去が可能である。ただし CO<sub>2</sub> は  $T_c$  が 31.5 のため、 $T_c$  以上でも CO<sub>2</sub> を吸着する吸着剤が必要である。一方、水蒸気やシロキサンは、細孔内で凝縮して吸着しやすいが、一旦吸着

表 1 消化ガス成分の臨界温度と沸点<sup>5</sup>

| ガス               | 臨界温度/   | 沸点    |
|------------------|---------|-------|
|                  |         | /     |
| メタン              | -82.6   | -161  |
| CO <sub>2</sub>  | 31.5    | -78.5 |
| 水                | 374     | 100   |
| H <sub>2</sub> S | 100     | -60.3 |
| シロキサン D4         | 18(融点)  | 175   |
| シロキサン D5         | -30(融点) | 210   |

すると脱着しにくいいため、吸着剤が再生しづらい。従って、各不純物気体を確実に吸着除去でき、同時に容易に再生できる吸着剤が必要である。

これまで申請者は、ナノ多孔体であるゼオライト、メソ多孔性シリカ、活性炭素の細孔径や表面の化学組成が気体の吸着に及ぼす影響を吸着ならびに吸着エネルギーの直接測定により調べ、細孔径・表面化学組成の制御による気体の選択的な吸着分離について研究してきた<sup>3,4</sup>。

これらの成果に基づけば、吸着剤の細孔径・細孔構造や表面化学組成を制御して気体分子-表面間の相互作用を制御することで特定分子の選択的な吸着が可能であり、常温では細孔内に凝縮しないメタンでさえナノ多孔体表面に顕著に吸着することを見出している<sup>4</sup>。また、ゼオライトを用いて、メタン/CO<sub>2</sub> (6:4)混合気体からの、CO<sub>2</sub> 吸着分離能を検討し、ゼオライト結晶中の陽イオン種の違いにより吸着能に差異があることを見出している。更に、一定の圧力以上で CO<sub>2</sub> を吸着する多孔性有機金属錯体(MOF)の CO<sub>2</sub> と MOF 表面間の相互作用を微分吸着熱の直接測定により調べ、MOF が構造転移して CO<sub>2</sub> を吸着することを確認している。

参考文献 1. 建設電気技術協会, 建設電気技術, 142, 33(2004), 2. (社)下水道統計平成 15-19 年度, 3. F.-Y. Yeoh, A. Matsumoto, Y. Iwase and T. Baba, Adsorption Science and Technology, 26, 479-489(2008), 4. A. Matsumoto, T. Ito, Characterization of Porous Solids, 8, 118(2009), 5. 日本化学会編, 化学便覧改訂 3 版(1984)

2. 研究の目的

本研究では、消化ガス中のメタンを精製・濃縮するために吸着除去する各不純物分子に最適な多孔体吸着剤を複合化した標的分子捕捉型複合吸着剤の開発を目指す。また、得られた吸着剤を実用につなげることを目的とする。この目的達成のため、次の(1)、(2)をおこなった。

(1) 各種吸着剤による消化ガス成分の吸着特性化

各種吸着剤による消化ガス成分の吸着特性化既存のナノ多孔体であるゼオライト、ナノ多孔性シリカ、活性炭 AC、活性炭素繊維 ACF、について、消化ガスの不純物成分である CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、シロキサン(D4)の吸着特性を調べる。化学反応性が相対的に低い CO<sub>2</sub>、水蒸気は微分吸着エネルギーを吸着マイクロカロリーメトリで直接測定し、吸着の強さを定量的に調べる。

(2) 不純物成分を高効率で除去する標的分子捕捉型複合吸着剤の開発

各種多孔体の表面化学組成と細孔構造を、有機官能基の化学修飾、結晶中の陽イオンの

数・種類の調節，金属酸化物高分散などによって制御することで，各不純物成分を選択的に効率良く吸着除去でき，かつ容易に再生が可能な標的分子捕捉型吸着剤を開発する。これらの吸着剤を複合化させ，効率よく消化ガスを濃縮する標的分子捕捉型複合吸着剤を開発する。

### 3. 研究の方法

H26年度は，標的分子補足型吸着剤として用いるナノ多孔体の選定，調製を行った。選定・調製した試料について，不純物成分  $\text{CO}_2$  の吸着特性を吸着測定，微分吸着エネルギー測定により調べた。これと並行して，化学反応性に富む不純物である  $\text{H}_2\text{S}$ ，シロキサン(D4)それぞれの吸着実験に用いる流通法吸着装置を作成するとともに，この装置を用いて  $\text{H}_2\text{S}$  の標的分子捕捉型吸着剤の候補物質について流通法吸着試験を開始した。H27年度は，吸着剤の調製を継続的に行うとともに， $\text{H}_2\text{S}$  に対して選択的かつ高吸着性が期待できる吸着剤の最適化を検討した。H28年度はシロキサン D4 の吸着除去を目指した吸着剤の探索・開発を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )捕捉型吸着剤

既存のナノ多孔体であるゼオライトを用いて消化ガスの不純物成分である二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )の吸着特性を調べた。ゼオライトは結晶骨格内存在する陽イオンがその近傍に強い静電場を形成する。 $\text{CO}_2$  は大きな四重極子モーメントを持ち，この電場の電場勾配と相互作用する結果，ゼオライトに強く吸着する。本研究では，吸着性を真空圧カスイング吸着法 VPSA による動的吸着法で調べるとともに，吸着マイクロカロリーメトリーにより吸着等温線と微分吸着エネルギーを直接測定し，吸着の強さを定量的に調べた。

その結果， $\text{CO}_2$  の吸着分離には，シリコン/アルミニウム比(Si/Al 比)が低く，Al を多く含むゼオライトが有効であることが分かった。破過時間，吸着量とも Na 型ゼオライト > Ca 型ゼオライト = Li 型ゼオライトの順序となり，陽イオンの実効電場強度の強さの序列( $\text{Ca}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ )と一致しなかった。これは Ca 型および Li 型ゼオライトの静電場強度が強いために，ゼオライト細孔の入口付近にある陽イオンに  $\text{CO}_2$  が強く相互作用して吸着する結果，吸着した  $\text{CO}_2$  分子が細孔入口を閉塞して，細孔内への新たな  $\text{CO}_2$  の拡散を阻害することによる。また，Ca 型および Li 型ゼオライトでは， $\text{CO}_2$  が強く吸着するために，VPSA の真空脱気過程での  $\text{CO}_2$  の脱離速度が遅く，再生が Na 型と比較して時間がかかることが分かった。このため， $\text{CO}_2$  の吸着分離には Na 型ゼオライトが最適であることが分かった。

#### (2) 硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )捕捉型吸着剤

$\text{H}_2\text{S}$  は化学反応性に富む凝縮性の気体である。消化ガス中には ppm レベルで含有されているに過ぎないが，燃焼の際に  $\text{SO}_x$  ガスが生成し，大気汚染，装置の腐食の原因となる。本研究では，細孔容量が大きく， $\text{H}_2\text{S}$  と反応しにくい活性炭 AC に着目し，表面酸化処理で極性官能基(含酸素官能基)の導入し，極性分子である  $\text{H}_2\text{S}$  との極性相互作用を増やした試料(AC-HP)，ならびに  $\text{H}_2\text{S}$  に対して化学吸着性を持つ遷移金属酸化物を AC 表面に高分散担持させた試料(AC-MO)を，金属種を変えて調製して，それぞれの  $\text{H}_2\text{S}$  吸着性を調べた。(それぞれ AC-MO-1, AC-MO-2 とする。)

その結果，含酸素官能基の導入した AC-HP では  $\text{H}_2\text{S}$  吸着能の増大は認められなかった。一方，AC-MO-1, -2 は AC, AC-HP と比較して吸着能が著しく向上した。特に吸着性の高かった AC-MO-1 は吸着開始後一定時間で破過に達するまで  $\text{H}_2\text{S}$  を完全に吸着した。AC-MO-1 は物質移動帯の幅も AC-MO-2 よりも狭く，吸着剤として有効であることが分かった。

現在  $\text{H}_2\text{S}$  除去には鉄系の吸着剤が使われているが，本研究で開発した吸着剤は，鉄物系吸着剤よりも吸着容量が大きく，吸着速度が速いため，処理するガスの線流速を開けることが期待できる。

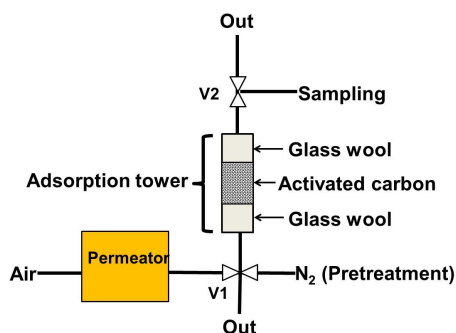


図1 流通法吸着装置の概念図

空気をパーミエーターに導入して吸着蒸気と混合して，吸着剤の入った吸着管に導く。吸着管を通過したガスを採取して分析し，吸着前後の濃度変化から吸着量を求める。

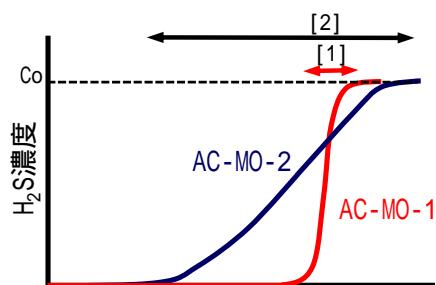


図1 2種類の遷移金属高分散活性炭(AC-MO-1, -2)への  $\text{H}_2\text{S}$  流通法吸着の概念図。金属種の違いにより物質移動帯の幅([1],[2])が異なる。

### (3) シロキサン(D4)捕捉型吸着剤

活性炭素(活性炭 AC, 活性炭素繊維 ACF)およびゼオライトを吸着剤のベースと考へて研究を行った。活性炭素は吸着剤表面の親・疎水性の影響を調べるため、表面をアルキルシリル化した一連の AC, およびゼオライトの H 交換による吸着剤の表面親・疎水性制御した試料をそれぞれ用いるとともに、細孔が系統的に異なる活性炭素繊維(ACF)を用いて流通法吸着特性を調べた。その結果、ゼオライトはイオン交換前後で顕著な吸着能の向上は認められなかった。一方、細孔径が大きい AC と ACF ではシロキサンの吸着量が増加し、破過時間、吸着量は細孔径の大きさに比例して増加した。また、表面がシリル化で疎水化処理した AC は単位面積当たりの吸着量が増加した。

以上の結果, AC は表面化学構造の制御によりシロキサンの吸着剤として有望であることが明らかになった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Keiichi Hasegawa, Akihiko Matsumoto, Role of cation in target adsorption of carbon dioxide from carbon dioxide-methane mixture by low silica X zeolite, API Proceeding Series, 査読あり, 印刷中(2017).
2. Akane Inoue, Akihiko Matsumoto, Rapid adsorption removal of hydrogen sulfide by surface-modified activated carbon, API Proceeding Series, 査読あり, 印刷中(2017).
3. Satoshi Yamaguchi, Akihiko Matsumoto, Efficient adsorption condensation and photolysis of acetaldehyde on titania-mesoporous silica composite, API Proceeding Series, 査読あり, 印刷中(2017).

〔学会発表〕(計 10 件)

1. 井上あかね, 伊藤博光, 松本明彦, 消化ガス精製のための標的分子捕捉型活性炭の開発と H<sub>2</sub>S・シロキサンの吸着除去, 第 30 回日本吸着学会研究発表会, 2016 年 11 月 11 日, 長崎大学(長崎県長崎市).
2. 長谷川恵一, 長谷川雄士, 伊藤博光, 松本明彦, ゼオライトを用いた CO<sub>2</sub> 吸着分離と吸着熱の回収, 第 30 回日本吸着学会研究発表会年 11 月 10 日, 長崎大学(長崎県長崎市).
3. Satoshi Yamaguchi, Akihiko Matsumoto, Efficient adsorption condensation and photolysis of acetaldehyde on titania-mesoporous silica composite, The 3rd International Conference of

Global Network for Innovative Technology, 2016 年 1 月 28 日 Penang (Malaysia).

4. Akane Inoue, Akihiko Matsumoto, Rapid adsorption removal of hydrogen sulfide by surface-modified activated carbon, The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology, 2016 年 1 月 28 日 Penang (Malaysia).
5. Keiichi Hasegawa, Akihiko Matsumoto, Role of cation in target adsorption of carbon dioxide from carbon dioxide-methane mixture by low silica X zeolite, The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology, 2016 年 1 月 28 日 Penang (Malaysia).
6. 山口祥, 松本明彦, 多孔性 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 複合体のアセトアルデヒド蒸気の吸着・濃縮と光分解, 第 29 回日本吸着学会研究発表会, 2015 年 6 月, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市).
7. 長谷川恵一, 松本明彦, ゼオライトを用いた CO<sub>2</sub> 吸着分離における陽イオンの影響, 第 29 回日本吸着学会研究発表会, 2015 年 6 月, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市).
8. 安藤彰吾, 篠木 剛, 松本明彦, LSX ゼオライト中の陽イオンサイト数と CO<sub>2</sub> 吸着性の相関, 平成 27 年度日本材料科学会講演大会, 2015 年 6 月 5 日, 工学院大学(東京都新宿区).
9. 井上あかね, 松本明彦, 表面修飾活性炭への吸着を利用した硫化水素の除去, 平成 27 年度日本材料科学会講演大会, 2015 年 6 月 5 日, 工学院大学(東京都新宿区).
10. 長谷川恵一, 松本明彦, ミクロカロリメトリーを用いた LSX ゼオライトへの二酸化炭素吸着特性化, 平成 27 年度日本材料科学会講演大会, 2015 年 6 月 5 日, 工学院大学(東京都新宿区).

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 明彦 (MATSUMOTO Akihiko)  
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90239088