

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-37480

(P2010-37480A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O L 3/10 (2006.01)	C 1 O L 3/00 B	4 D O 1 2
B O 1 D 53/02 (2006.01)	B O 1 D 53/02 Z	4 G O 6 6
B O 1 J 20/18 (2006.01)	B O 1 J 20/18 D	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-204126 (P2008-204126)	(71) 出願人	000220262
(22) 出願日	平成20年8月7日 (2008.8.7)		東京瓦斯株式会社
			東京都港区海岸1丁目5番20号
		(74) 代理人	100103159
			弁理士 加茂 裕邦
		(72) 発明者	瀬尾 敦子
			東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
		(72) 発明者	浦辺 安彦
			東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
		(72) 発明者	五味 保城
			東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内
		最終頁に続く	

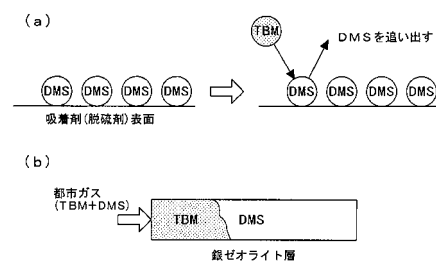
(54) 【発明の名称】 燃料ガス中の付臭剤除去装置

(57) 【要約】

【課題】吸着層を二層に直列に配置することによりメルカプタン類の吸着、除去量を向上させた燃料ガス中のメルカプタン類の除去装置、及び、メルカプタン類に加えてスルフィド類、チオフェン類、シクロヘキセンを除去する燃料ガス中の付臭剤除去装置を得る。

【解決手段】燃料ガス中のメルカプタン類からなる付臭剤を除去するための装置であって、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、下流側に活性炭を配置してなることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置、及び、メルカプタン類の吸着除去に加えて、燃料ガス中のスルフィド類、チオフェン類、シクロヘキセンを吸着除去する燃料ガス中の付臭剤除去装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

燃料ガス中のメルカブタン類からなる付臭剤を除去するための装置であって、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、下流側に活性炭を配置してなることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

【請求項 2】

燃料ガス中のメルカブタン類及びスルフィド類からなる付臭剤を除去するための装置であって、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にスルフィド類を吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

10

【請求項 3】

燃料ガス中のメルカブタン類及びチオフェン類からなる付臭剤を除去するための装置であって、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にチオフェン類を吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

【請求項 4】

燃料ガス中のメルカブタン類及びシクロヘキセンからなる付臭剤を除去するための装置であって、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にシクロヘキセンを吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

20

【請求項 5】

燃料ガス中のメルカブタン類、スルフィド類及びシクロヘキセンからなる付臭剤を除去するための装置であって、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にスルフィド類及びシクロヘキセンを吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

【請求項 6】

燃料ガス中のメルカブタン類、スルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンからなる付臭剤を除去するための装置であって、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にスルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンを吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

30

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の燃料ガス中の付臭剤除去装置において、前記燃料ガス中のメルカブタン類がターシャリーブチルメルカブタンであり、スルフィド類がジメチルサルファイドであり、チオフェン類がテトラヒドロチオフェンであることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の燃料ガス中の付臭剤除去装置において、前記遷移金属酸化物が二酸化マンガン、酸化銅、酸化鉄、酸化ニッケルまたはそれらの混合物であることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

40

【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の燃料ガス中の付臭剤除去装置において、前記スルフィド類、チオフェン類又はシクロヘキセンを吸着する吸着剤が A g 担持のゼオライトであることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の燃料ガス中の付臭剤除去装置が、燃料ガスからの燃料電池用燃料水素の製造用の付臭剤除去装置であることを特徴とする燃料ガス中の付臭剤除去装置。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料ガス中の付臭剤除去装置に関する。

【背景技術】

【0002】

都市ガス、ＬＰガス（液化石油ガス）、ガソリン、灯油などは、工業用や家庭用などの燃料、各種用途に利用される水素製造に用いられるほか、固体高分子形燃料電池（ＰＥＦＣ）や固体酸化物形燃料電池（ＳＯＦＣ）などの燃料電池用の燃料水素の製造用原料としても使用される。水素の工業的製造方法の一つである水蒸気改質法では、それらの低級炭化水素ガスを、Ｎｉ系、Ｒｕ系等の触媒の存在下、水蒸気を加えて改質し、水素を主成分とする改質ガスが生成される。

10

【0003】

都市ガスやＬＰガス、ガソリンなどの燃料には漏洩保安を目的とする付臭剤として、メルカプタン類やスルフィド類、あるいはチオフエン類などの硫黄化合物が添加されている。また、それらの硫黄化合物のほか、その付臭剤として、炭化水素の一種であるシクロヘキセン（cyclohexene：以下、適宜“ＣＨ”と略記する）を添加することも開発されており、シクロヘキセンはメルカプタン類、スルフィド類、チオフエン類などと併用しても使用される（特許文献１）。

【0004】

【特許文献１】特開昭５４－５８７０１号公報

20

【0005】

硫黄化合物のうち、メルカプタン類は、ターシャリーブチルメルカプタン（本明細書中“ＴＢＭ”と略称する）やイソプロピルメルカプタンやノルマルプロピルメルカプタンやターシャリアミルメルカプタンやターシャリーヘブチルメルカプタンやメチルメルカプタンやエチルメルカプタンなどがあり、スルフィド類は、ジメチルサルファイド（本明細書中“ＤＭＳ”と略称する）やエチルメチルサルファイドやジエチルサルファイド、チオフエン類はテトラヒドロチオフエン（本明細書中“ＴＨＴ”と略称する）などである。

【0006】

一般に添加される付臭剤としてはＤＭＳ、ＴＢＭ、ＴＨＴが多く用いられ、その濃度はいずれも数ｐｐｍである。とりわけ、都市ガスにおいてはＴＢＭ及びＤＭＳの両方を用いるケースがほとんどである。

30

【0007】

これらのメルカプタン類、スルフィド類、チオフエン類は水蒸気改質法で用いられる触媒に対して被毒影響があり、触媒の性能劣化を来たしてしまう。このため燃料ガス中のそれらの硫黄化合物は、燃料ガスから予め除去しておく必要がある。また、硫黄化合物を除去した燃料ガス中のそれらの硫黄化合物は、できるだけ低濃度であることが望ましい。

【0008】

従来、燃料に含まれる硫黄化合物の除去方法の一つとして吸着剤による方法がある。この方法は吸着剤に燃料を通過させることにより硫黄化合物を吸着除去する方法である。硫黄化合物の吸着剤として活性炭、ゼオライト、金属担持のゼオライト（特許文献２～４）などが知られている。このうち、活性炭は硫黄化合物吸着剤としては満足できる性能はなく、一方、ゼオライト、金属担持のゼオライトは高い硫黄化合物吸着能はあるものの、高価であるという欠点がある。

40

【0009】

硫黄化合物吸着剤としてシリカゲルや、銅、ニッケル、コバルト、マンガン、亜鉛、鉄等の金属担持のシリカゲル（特許文献５）、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタンなどの金属酸化物（特許文献６、７）も知られている。これらの硫黄化合物吸着剤（上記活性炭、ゼオライト、金属担持のゼオライトを含む）は、吸着層の一層により処理対象物質を全て吸着処理するという考え方に則っている。

【0010】

50

また、特許文献 8 には、銀不含ゼオライト層（銀を含まないゼオライト層）と銀含有 A 型ゼオライト層に天然ガスを順に通すことにより接触させるか、もしくは両層のゼオライトを混合した層に通すことにより、水銀及びメルカプタン類やジスルフィド類等の硫黄化合物を除去する方法が開示されている。この方法は、硫黄化合物の除去に加えて、水銀を除去することを前提としている。

【 0 0 1 1 】

このほか、特許文献 9 には、容器中に、被処理ガスである燃料ガスの流れ方向でみて、（ a ）その上流側に活性炭からなる硫黄化合物吸着剤を充填し、下流側にゼオライトに Ag、Cu、Zn、Fe、Co 及び Ni から選ばれた一種又は二種以上の遷移金属をイオン交換により担持させてなる硫黄化合物吸着剤を充填するか、または、（ b ）それら二種の硫黄化合物吸着剤を混合して充填してなる燃料ガスの脱硫装置が開示されている。この脱硫装置は、種類の異なる硫黄化合物を同時に吸着除去することを技術思想としている。

10

【 0 0 1 2 】

特許文献 10 には、大便臭の主成分である硫化水素及びメチルメルカプタン等の悪臭成分と結合することによって常温で悪臭成分を除去する第 1 金属酸化物と、第 1 金属酸化物の作用を補助する第 2 金属酸化物と、悪臭成分若しくは悪臭成分からの生成物を吸着する吸着剤である活性炭からなる脱臭剤が記載されている。

【 0 0 1 3 】

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 2 8 6 7 5 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 6 6 3 1 3 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 3 - 6 4 3 8 6 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 3 - 2 4 7 7 6 号公報

【特許文献 6】特開平 1 1 - 5 1 9 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 4 - 7 5 7 7 8 号公報

【特許文献 8】特開平 1 1 - 5 0 0 6 9 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 3 - 2 0 4 8 9 号公報

【特許文献 10】特許第 3 7 0 4 7 1 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明は、メルカプタン類吸着層を二層に直列に配置することにより、従来技術に比べて吸着量を飛躍的に向上できるようにしてなる燃料ガス中のメルカプタン類除去装置を提供し、また、当該メルカプタン類除去装置と燃料ガス中のスルフィド類除去装置を組み合わせたメルカプタン類及びスルフィド類除去装置を提供し、また、当該メルカプタン類除去装置と燃料ガス中のチオフェン類除去装置を組み合わせたメルカプタン類及びチオフェン類除去装置を提供することを目的とするものである。

20

30

【 0 0 1 5 】

本発明は、メルカプタン類吸着層を二層に直列に配置することにより、従来技術に比べて吸着量を飛躍的に向上できるようにしてなる燃料ガス中のメルカプタン類除去装置と燃料ガス中のシクロヘキセン除去装置を組み合わせたメルカプタン類及びシクロヘキセン除去装置を提供し、また、当該メルカプタン類除去装置とスルフィド類及びシクロヘキセン除去装置を組み合わせたメルカプタン類、スルフィド類及びシクロヘキセン除去装置を提供し、また、当該メルカプタン類除去装置と燃料ガス中のスルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセン除去装置を組み合わせたメルカプタン類、スルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセン除去装置を提供することを目的とするものである。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明（ 1 ）は、燃料ガス中のメルカプタン類からなる付臭剤を除去するための装置である。そして、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、下流側に活性炭を配置してなることを特徴とする。

50

【 0 0 1 7 】

この燃料ガス中の付臭剤除去装置を一つの容器で構成する場合は、容器に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、前記容器中の上流側に遷移金属酸化物を充填し、前記容器中の下流側に活性炭を充填して構成する。

【 0 0 1 8 】

本発明（２）は、燃料ガス中のメルカプタン類及びスルフィド類からなる付臭剤を除去するための装置である。そして、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にスルフィド類を吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする。

【 0 0 1 9 】

この燃料ガス中の付臭剤除去装置を一つの容器で構成する場合は、容器に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、前記容器中の上流側に遷移金属酸化物を充填し、前記容器中の中流域に活性炭を充填し、前記容器中の下流側にスルフィド類を吸着する吸着剤を充填して構成する。

【 0 0 2 0 】

本発明（３）は、燃料ガス中のメルカプタン類及びチオフェン類からなる付臭剤を除去するための装置である。そして、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にチオフェン類を吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

この燃料ガス中の付臭剤除去装置を一つの容器で構成する場合は、容器に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、前記容器中の上流側に遷移金属酸化物を充填し、前記容器中の中流域に活性炭を充填し、前記容器中の下流側にチオフェン類を吸着する吸着剤を充填して構成する。

【 0 0 2 2 】

本発明（４）は、燃料ガス中のメルカプタン類及びシクロヘキセンからなる付臭剤を除去するための装置である。そして、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にシクロヘキセンを吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする。

【 0 0 2 3 】

この燃料ガス中の付臭剤除去装置を一つの容器で構成する場合は、容器に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、前記容器中の上流側に遷移金属酸化物を充填し、前記容器中の中流域に活性炭を充填し、前記容器中の下流側にシクロヘキセンを吸着する吸着剤を充填して構成する。

【 0 0 2 4 】

本発明（５）は、燃料ガス中のメルカプタン類、スルフィド類及びシクロヘキセンからなる付臭剤を除去するための装置である。そして、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にスルフィド類及びシクロヘキセンを吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

この燃料ガス中の付臭剤除去装置を一つの容器で構成する場合は、容器に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、前記容器中の上流側に遷移金属酸化物を充填し、前記容器中の中流域に活性炭を充填し、前記容器中の下流側にスルフィド類及びシクロヘキセンを吸着する吸着剤を充填して構成する。

【 0 0 2 6 】

本発明（６）は、燃料ガス中のメルカプタン類、スルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンからなる付臭剤を除去するための装置である。そして、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、中流域に活性炭を配置し、下流側にスルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンを吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

この燃料ガス中の付臭剤除去装置を一つの容器で構成する場合は、容器に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、前記容器中の上流側に遷移金属酸化物を充填し、前記容器中の中流域に活性炭を充填し、前記容器中の下流側にスルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンを吸着する吸着剤を充填して構成する。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 2 8 】

本発明の燃料ガス中の付臭剤除去装置によれば下記の効果が得られる。

(1) メルカプタン類からなる付臭剤を含む燃料ガスからメルカプタン類を選択的に且つ確実に吸着除去することができる。

(2) メルカプタン類のほか、スルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンの一種または二種以上の付臭剤を含む燃料ガスからメルカプタン類を選択的に且つ確実に吸着除去することができる。

(3) メルカプタン類のほか、スルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンの一種または二種以上の付臭剤を含む燃料ガスからメルカプタン類を選択的に且つ確実に吸着除去し、これに続いて、スルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンの一種または二種以上の付臭剤を吸着除去することができる。

(4) 上記 (3) において、メルカプタン類の選択的吸着除去に続くスルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンの一種または二種以上の付臭剤の吸着除去に金属担持ゼオライト吸着剤を使用すると、金属担持ゼオライトでの競争吸着がないので、スルフィド類、チオフェン類、シクロヘキセンの吸着剤の吸着容量を増やすことができる。

(5) 燃料ガスからの P E F C や S O F C 用の燃料水素の製造用としてコンパクト化を図ることができる。

(6) 都市ガス、L P ガスその他の燃料ガス中に添加される D M S 、 T B M 、 T H T 、シクロヘキセン (それらの 1 種または複数種) はそれぞれ数 p p m レベルで添加されているが、本発明によればそれぞれ数 p p b レベルにまで低下させることができる。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 2 9 】

本発明 (1) の燃料ガス中の付臭剤除去装置は、燃料ガス中のメルカプタン類を除去することを目的とし、その基本構成として、前記装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、下流側に活性炭を配置してなることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

本発明 (1) の燃料ガス中の付臭剤除去装置を一つの容器で構成する場合は、容器に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、前記容器中の上流側に遷移金属酸化物を充填し、前記容器中の下流側に活性炭を充填して構成する。すなわち、第一層としてメルカプタン類の二量化触媒である遷移金属酸化物を充填し、第二層としてメルカプタン類の二量体を吸着する吸着剤である活性炭を充填して構成する。

【 0 0 3 1 】

本発明 (1) におけるこの基本構成は、本発明 (2) ~ (6) においても共通して備える構成である。この基本構成のうち、燃料ガス中の付臭剤除去装置を一つの容器で構成する場合について言えば、本発明 (2) ~ (6) は以下のとおりとなる。

【 0 0 3 2 】

本発明 (2) は、前記基本構成に加えて、第三層として前記容器中の下流側にスルフィド類を吸着する吸着剤を充填してなることを特徴とする。本発明 (3) は、前記基本構成に加えて、前記容器中の下流側にチオフェン類を吸着する吸着剤を充填してなることを特徴とする。本発明 (4) は、前記基本構成に加えて、第三層として前記容器中の下流側にシクロヘキセンを吸着する吸着剤を充填してなることを特徴とする。

【 0 0 3 3 】

本発明 (5) は、前記基本構成に加えて、第三層として燃料ガス中のスルフィド類及びシクロヘキセンを吸着する吸着剤を配置してなることを特徴とする。本発明 (6) は、前

記基本構成に加えて、第三層として前記容器中の下流側にスルフィド類、チオフェン類及びシクロヘキセンを吸着する吸着剤を充填してなることを特徴とする。

【0034】

本発明(1)～(6)において、遷移金属酸化物はメルカプタン類の二量化触媒として利用するものである。遷移金属酸化物は、メルカプタン類の二量化触媒としての機能を有すればよいが、好ましくは二酸化マンガン(MnO_2)、酸化銅(CuO)、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化ニッケル(NiO)またはそれらの混合物を使用する。これらはメルカプタン類を二量化する触媒としての特性を備えていればよく、例えば比表面積その他、特定の特性を備える必要はない。

【0035】

遷移金属酸化物は、従来硫黄化合物の吸着剤として利用されているが、本発明(1)～(6)においては、遷移金属酸化物をメルカプタン類の二量化触媒として使用するものである。そして、遷移金属酸化物からなるメルカプタン類の二量化触媒を経て生成したメルカプタン類の二量体を活性炭により吸着して除去する。そのため、遷移金属酸化物を上流側に、活性炭を下流側に配置することが必須であり、前述特許文献9とは全く異なる構成である。

【0036】

活性炭は、ヤシ殻、おがくず等の植物、あるいは石炭、石油、合成樹脂等を原料とし、それらを炭素化、賦活して製造され、その形状により粒状活性炭、粉末活性炭、繊維状活性炭などに分類される。粒状活性炭には破碎状活性炭、造粒活性炭がある。本発明(1)～(6)においては、それらいずれの活性炭も使用される。容器に充填して使用する取り扱い上の観点からは、それらのうち粒状活性炭であるのが好ましい。

【0037】

また、メルカプタン類の除去装置に続く、スルフィド類、チオフェン類、シクロヘキセンの除去装置で使用する吸着剤は、それらを吸着する吸着剤であれば特に限定はないが、好ましくはゼオライトにAg、Cu、Zn、Fe、Co及びNiから選ばれた一種又は二種以上の遷移金属を担持してなる吸着剤を使用することができる。

【0038】

それら遷移金属の中でもAg又はCuを担持させた吸着剤が特に有効である。ゼオライトとしては、好ましくはX型ゼオライト、Y型ゼオライトまたはβ型ゼオライトが用いられる。以下において、その吸着剤を適宜「金属担持ゼオライト」、「金属担持ゼオライト吸着剤」等と略称し、その具体例として、Y型ゼオライトにAgを担持したものを「Ag-Y型ゼオライト」と略称している。金属担持ゼオライトは、好ましくは金属イオンを含む水溶液を使用したイオン交換法により製造されるが、含浸法その他により製造されたものでもよい。

【0039】

金属担持ゼオライト吸着剤は、メルカプタン類、スルフィド類、チオフェン類等の硫黄化合物のほか、シクロヘキセンも有効に吸着する。本発明においては、まず、メルカプタン類を、メルカプタン類の二量化触媒である遷移金属酸化物と、これに続く生成二量体を吸着する活性炭とのペアで優先的に除去するので、金属担持ゼオライト吸着剤は、当該メルカプタン類以外の付臭剤を除去するのに使用するものである。

【0040】

金属担持ゼオライト吸着剤によるシクロヘキセンの選択的吸着性については、本発明者らが本発明と相前後して明らかにし開発したものである。例えば都市ガスにはメタン、エタン、プロパン、ブタンのほか、その原料である天然ガス等に由来して微量ではあるがペンタン($C=5$)、ヘキサン($C=6$)等の低級炭化水素も含まれているが、金属担持ゼオライト吸着剤によりシクロヘキセンを選択的に吸着することができる。

【0041】

金属担持ゼオライトのうちでも、特に「Ag-Y型ゼオライト」が有効であり、メルカプタン類除去済みの燃料ガスから、シクロヘキセンを選択的に吸着、除去し、同時にスル

10

20

30

40

50

フィド類、チオフェン類を吸着、除去することができる。

【0042】

以下、本発明について、その機序、機構等を含めてさらに詳しく説明する。

【0043】

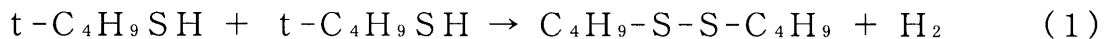
遷移金属酸化物の触媒機能について

ここで、遷移金属酸化物はメルカプタン類の重合反応に関して触媒効果を持っている。例えば、TBM ($t-C_4H_9SH$) は、二酸化マンガン、酸化銅、酸化鉄、酸化ニッケルなどの遷移金属酸化物の表面に吸着され、下記式(1)で示される二量化反応により二量体：ジターシャリーブチルジスルフィド ($C_4H_9-S-S-C_4H_9$ 、以下“DTBDS”と略称する) となる。

10

【0044】

【化1】



【0045】

活性炭によるDTBDSの吸着について

二量体：DTBDSは、そのように遷移金属酸化物の表面で生成するが、遷移金属酸化物の表面から容易に脱離する。一方、活性炭は、TBMの吸着力は小さいが、DTBDSの吸着力は大きい。このため、上記のように生成し、離脱したDTBDSは活性炭に容易に吸着される。

20

【0046】

本発明においては、それらの事実を利用して、供給する燃料ガスの流れ方向でみて、前段にメルカプタン類の二量化触媒層として遷移金属酸化物層を配置し、後段に生成二量体 (=ジスルフィド類) の吸着剤層として活性炭層を配置して、メルカプタン類を選択的に吸着除去するものである。すなわち、容器中に遷移金属酸化物層と活性炭層をこの順に配置して両層をペアとし、メルカプタン類を選択的に吸着除去するものである。

【0047】

供給する燃料ガスの流れ方向でみて、容器中に第一の層として遷移金属酸化物層を配置し、第二の層として活性炭層を配置してメルカプタン類除去装置を構成する。なお、このメルカプタン類除去装置は、都市ガス等の燃料ガス中の硫黄化合物のうち、メルカプタン類に対しては非常に有効であるが、スルフィド類やチオフェン類は二量化しにくく、その効果を期待することはできない。

30

【0048】

燃料ガスに対し、付臭剤として添加される硫黄化合物であるメルカプタン類、スルフィド類、チオフェン類の組み合わせには、メルカプタン類単独、スルフィド類単独、チオフェン類単独、メルカプタン類とスルフィド類、メルカプタン類とチオフェン類、メルカプタン類とスルフィド類とチオフェン類、スルフィド類とチオフェン類と言うような態様がある。

【0049】

本発明のメルカプタン類除去装置は、それらの組み合わせのうち、メルカプタン類を含む燃料ガスに対して適用する。具体的には、そのうち(a)メルカプタン類単独、(b)メルカプタン類とスルフィド類、(c)メルカプタン類とチオフェン類、(d)メルカプタン類とスルフィド類とチオフェン類の各組み合わせで添加された燃料ガス中のメルカプタン類を効果的に除去することができる。

40

【0050】

また、燃料ガスが付臭剤として硫黄化合物とシクロヘキセンを添加した燃料ガスの場合には、硫黄化合物とシクロヘキセンの組み合わせには、(A)メルカプタン類とシクロヘキセン、(B)スルフィド類とシクロヘキセン、(C)チオフェン類とシクロヘキセン、(D)メルカプタン類とスルフィド類とシクロヘキセン、(E)メルカプタン類とチオフ

50

エン類とシクロヘキセン、(F)メルカプタン類とスルフィド類とチオフェン類とシクロヘキセン、(G)スルフィド類とチオフェン類とシクロヘキセンと言う態様がある。

【0051】

本発明のメルカプタン類除去装置によれば、それらの組み合わせのうち、燃料ガスに対し、(A)メルカプタン類とシクロヘキセン、(B)メルカプタン類とスルフィド類とシクロヘキセン、(C)メルカプタン類とチオフェン類とシクロヘキセン、(D)メルカプタン類とスルフィド類とチオフェン類とシクロヘキセンの各組み合わせで添加された燃料ガス中のメルカプタン類を効果的に除去することができる。

【0052】

そこで、本発明においては、同じく前述事実を基に、前段にメルカプタン類の二量化触媒層として遷移金属酸化物層を配置し、後段にジスルフィド類の吸着剤層として活性炭層を配置し、且つ、活性炭層の後段に金属担持のゼオライトからなる吸着剤層を配置する。これにより、遷移金属酸化物層と活性炭層をペアとして、上記(A)～(D)の付臭剤が添加された燃料ガス中のメルカプタン類を吸着除去するとともに、(A)シクロヘキセン、(B)スルフィド類とシクロヘキセン、(C)チオフェン類とシクロヘキセン、(D)スルフィド類とチオフェン類とシクロヘキセンを効果的に吸着除去することができる。

【0053】

金属担持ゼオライトの競争吸着について

例えば、前掲特許文献3(特開2002-66313号公報)に記載の金属担持のゼオライトからなる吸着剤は、燃料ガス中のメルカプタン類、スルフィド類、チオフェン類の何れも吸着する。しかし、金属担持ゼオライト吸着剤は、それら硫黄化合物の種類により吸着力(硫黄化合物の側から言えば被吸着力)に違いがあり、競争吸着が行われる。

【0054】

図1は、TBMとDMSを含む燃料ガスを例に、その状況を説明する図である。TBMとDMSを含む燃料ガスを一例としてAg-Y型ゼオライト層に通すと、初期の段階では、TBMとDMSの何れも吸着するが、TBMの吸着力がDMSの吸着力より大きいため、当該吸着剤(脱硫剤)に一度吸着されたDMSをTBMが追い出し、TBMが吸着される。図1(a)にその状況を示している。そして追い出されたDMSは、吸着剤層のうちTBMが吸着されていない箇所では吸着される。図1(b)にその状況を示している。

【0055】

このため、燃料ガス中のTBMとDMSの混合付臭剤を対象とし、特許文献3に記載の硫黄化合物吸着剤層に通して脱硫を行うと、TBMよりも、DMSの方が吸着されにくく、DMSの破過が早いという特徴がある。すなわち、その硫黄化合物吸着剤層に対してTBMとDMSを同時に吸着処理すると、吸着剤層への吸着処理開始時にはTBMとDMSは同時に吸着されるが、図1(a)に示すように、TBMがDMSを追い出す効果(競争吸着)があり、TBMによって押し出されたDMSの吸着帯はその先端部(破過部)の前進速度が速くなる。

【0056】

本発明(1)において、また本発明(2)～(6)においても、TBMの二量化触媒層である遷移金属酸化物と二量化TBMの吸着剤である活性炭とのペアによりTBMを吸着除去することから、活性炭に続き金属担持ゼオライトを使用すると、当該金属担持ゼオライトでの競争吸着は起こらないので、DMS、THHまたはCHをより有効に吸着することができるものである。

【0057】

メルカプタン類を除去する態様

図2は本発明(1)の構成態様を説明する図である。この構成態様は、本発明(2)～(6)の基本構成にも相当しており、本メルカプタン類を除去する態様の箇所では本発明(2)～(6)についても同様である。

【0058】

従来技術では、容器中にメルカプタン類、スルフィド類、チオフェン類等の硫黄化合物

10

20

30

40

50

付臭剤除去用脱硫剤を充填し、これにそれらの硫黄化合物付臭剤含有燃料ガスを通すことにより、それら硫黄化合物を吸着除去する。

【 0 0 5 9 】

これに対して、本発明においては、図 2 のとおり、容器中にメルカプタン類の二量化触媒層としての遷移金属酸化物とジスルフィド類の吸着剤層としての活性炭とをこの順にそれぞれ層として充填する。遷移金属酸化物層の下部、活性炭の上部、遷移金属酸化物と活性炭との間には多孔板、メッシュ等を配置する。遷移金属酸化物と活性炭との間の多孔板、メッシュ等は、層間の遷移金属酸化物と活性炭との混合を避け、多孔板、メッシュ等の孔は層間で被処理燃料ガスを流通させるためのものである。

【 0 0 6 0 】

また、本発明においては、メルカプタン類の二量化触媒層として遷移金属酸化物とジスルフィド類の吸着剤層として活性炭とを、それぞれ別個の容器に、それぞれ層として充填してもよい。この場合にも、供給する燃料ガスの流れ方向でみて、遷移金属酸化物充填容器と活性炭充填容器とをこの順に配置することが必須である。コンパクト化の観点からは、図 2 のように遷移金属酸化物層と活性炭層を一つの容器中に配置するのが好ましい。

【 0 0 6 1 】

容器は、図 2 では円筒状の場合を例示しているが、処理する燃料ガスの流れ方向に対して、その横断面矩形状等、適宜の形状とすることができる。本発明の装置は、縦置きでも横置きでも斜め置きでもよいが、図 2 には縦置きの場合を示している。これらの点は遷移金属酸化物層と活性炭層をそれぞれ別個の容器中に配置する態様の場合も同様である。

【 0 0 6 2 】

先行技術：特許文献 9 との関係について

前述特許文献 9 には、活性炭からなる第一層と金属担持ゼオライトからなる第二層との二層によりメルカプタン類、スルフィド類、チオフェン類を吸着除去する技術が開示されている。この技術は、活性炭または金属酸化物のみでは T B M の吸着量が少ないことを前提とし、この問題を解決するものである。

【 0 0 6 3 】

しかし、当該特許文献 9 の技術は、本発明（ 1 ）、また本発明（ 2 ）～（ 6 ）のように、二量化触媒層である金属酸化物層を第一層とし、吸着剤層である活性炭層を第二層とするのではなく、また、第一層である二量化触媒層によりメルカプタン類を二量化し、第二層である活性炭層によりジスルフィド類（＝メルカプタン類の二量体）を吸着除去するものでもない。

【 0 0 6 4 】

先行技術：特許文献 1 0 との関係について

特許文献 1 0 には、前述のとおり、大便臭の主成分である硫化水素及びメチルメルカプタン等の悪臭成分と結合することによって常温で悪臭成分を除去する第 1 の金属酸化物と、この第 1 の金属酸化物の作用を補助する第 2 の金属酸化物と、悪臭成分若しくは悪臭成分からの生成物を吸着する活性炭からなる脱臭剤が記載されている。このうち第 1 の金属酸化物と第 2 の金属酸化物は、硫化水素及びメチルメルカプタンから二硫化メチル、三硫化メチル及び四硫化メチルを生成するためのものであり、活性炭に、それら二硫化メチル、三硫化メチル及び四硫化メチルを同時に若しくは段階的に吸着せしめることで、硫化水素及びメチルメルカプタンを除去するとされている。

【 0 0 6 5 】

しかし、その技術は、大便臭つまり空気雰囲気中の硫化水素及びメチルメルカプタンを除去することを目的とし、それで足りることから、特許文献 1 0 の例えば図 1 に示されているとおり、第 1 の金属酸化物と、当該第 1 の金属酸化物の作用を補助する第 2 の金属酸化物を経た気体の一部は大気へ放散しても差し支えないものである。

【 0 0 6 6 】

これに対して、本発明の燃料ガス中の付臭剤除去装置は、燃料ガス中つまり還元雰囲気中のメルカプタン類を吸着除去することを目的とし、しかも、燃料ガスを改質触媒により

10

20

30

40

50

改質して水素を製造するに際し、その前段の処理に使用するものであることから、特許文献 10 とはその目的そのものを異にし、燃料ガス中のメルカプタン類、またこれに加えてスルフィド類、チオフェン類、あるいはシクロヘキセンを徹底して除去する必要がある。

【0067】

また、特許文献 10 では第 1 金属酸化物と第 2 金属酸化物と活性炭とを混合して使用するのに対して、本発明の燃料ガス中の付臭剤除去装置は、その基本構成として、遷移金属酸化物層と活性炭層の二層とし、当該装置に供給する燃料ガスの流れ方向でみて、上流側に遷移金属酸化物を配置し、下流側に活性炭を配置する。このように、遷移金属酸化物層と活性炭層を別個に配置するので、活性炭による二量体の吸着性能を阻害することがなく、また遷移金属酸化物と活性炭の量比を変え、交換頻度なども調整することができる。

10

【0068】

メルカプタン類の除去に加え、メルカプタン類以外の付臭剤を除去する態様

本発明によれば、メルカプタン類の除去に加え、メルカプタン類以外の付臭剤を除去することができる。まず、メルカプタン類は、前述メルカプタン類を除去する態様で述べたとおり、遷移金属酸化物層によりメルカプタン類を二量化し、次いで、二量化したメルカプタン類を活性炭層に吸着、除去する。そして、活性炭層に続く、メルカプタン類以外の付臭剤吸着剤層によりメルカプタン類以外の硫黄化合物を吸着、除去する。図 3 は、この態様を説明する図である。

【0069】

図 3 のとおり、遷移金属酸化物層、活性炭層に続き、付臭剤吸着剤層を配置する。付臭剤吸着剤層はメルカプタン類以外の付臭剤を吸着、除去する役割をする。被処理燃料ガスからメルカプタン類のみを吸着する場合には、活性炭層に続く当該付臭剤吸着剤層は不要であり、図 2 に示す態様となる。

20

【0070】

以下、メルカプタン類の除去に加え、メルカプタン類以外の付臭剤を除去する態様のうち主な態様について順次説明する。

【0071】

メルカプタン類の除去に加え、スルフィド類を除去する態様

図 4 は、メルカプタン類の除去に加え、スルフィド類を除去する態様を説明する図である。図 4 のとおり、遷移金属酸化物層、活性炭層に続き、スルフィド類を除去する付臭剤吸着剤層を配置する。

30

【0072】

メルカプタン類の除去に加え、チオフェン類を除去する態様

図 5 は、メルカプタン類の除去に加え、チオフェン類を除去する態様を説明する図である。図 5 のとおり、遷移金属酸化物層、活性炭層に続き、チオフェン類を除去する付臭剤吸着剤層を配置する。

【0073】

メルカプタン類の除去に加え、CH を除去する態様

図 6 は、メルカプタン類の除去に加え、CH (=シクロヘキセン) を除去する態様を説明する図である。図 6 のとおり、遷移金属酸化物層、活性炭層に続き、CH を除去する付臭剤吸着剤層を配置する。

40

【0074】

メルカプタン類の除去に加え、スルフィド類と CH を除去する態様

図 7 は、メルカプタン類の除去に加え、スルフィド類と CH (=シクロヘキセン) を除去する態様を説明する図である。図 7 のとおり、遷移金属酸化物層、活性炭層に続き、スルフィド類と CH を除去する付臭剤吸着剤層を配置する。

【0075】

メルカプタン類の除去に加え、スルフィド類とチオフェン類と CH を除去する態様

図 8 は、メルカプタン類の除去に加え、スルフィド類とチオフェン類と CH (=シクロヘキセン) を除去する態様を説明する図である。図 8 のとおり、遷移金属酸化物層、活性

50

炭層に続き、スルフィド類とチオフェン類とCHを除去する付臭剤吸着剤層を配置する。

【実施例】

【0076】

以下、実験例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれら実験例により制限されないことはもちろんである。

【0077】

試験装置、操作の説明

図9は、後述実験例1～4で使用した試験装置、操作を説明する図である。図9において「吸着剤試験サンプル」として示すように、試験ガス（被処理ガス、都市ガス13A）の流れ方向でみて順次、遷移金属酸化物を充填した容器と活性炭を充填した容器とAg-Y型ゼオライトを充填した容器を配置している。この基本単位は、吸着剤試験サンプルを各実験ごとに1段（実験例1のA～D、F～G）、2段（遷移金属酸化物充填容器＋活性炭充填容器：実験例1のE、H）、3段（実験例2～4）とした。

10

【0078】

基本単位のうち、遷移金属酸化物充填容器には MnO_2 と CuO の混合物（実験例1のF～Hでは Fe_2O_3 と Mn_3O_4 と Al_2O_3 の混合物）を充填し、活性炭充填容器には活性炭を充填し、銀ゼオライト容器にはAg-Y型ゼオライトを充填した。遷移金属酸化物充填容器とこれに続く活性炭充填容器とからなるペアがメルカプタン類の除去部に相当し、これに続くAg-Y型ゼオライト容器がスルフィド類、チオフェン類またはシクロヘキセンの除去部に相当する。この基本単位は前述図3の構成に相当している。

20

【0079】

図9のとおり、恒温槽中に上記基本単位、つまり遷移金属酸化物充填容器と活性炭充填容器からなるペアと、これに続くAg-Y型ゼオライト充填容器を配置する。そして、基本単位にはその出口側に試験ガスのサンプリング用導管を配置し、分析装置〔FPD（＝炎光光度検出器）-GC（＝ガスクロマトグラフィー）〕へ導通する。

【0080】

上記基本単位への試験ガス供給側には、TBMを含む試験ガス、TBM+DMSを含む試験ガス、TBM+THTを含む試験ガス、TBM+CHを含む試験ガス、TBM+DMS+CHを含む試験ガス、TBM+DMS+THT+CHを含む試験ガスと言うように所定の付臭剤を含む試験ガスを供給する導管を連結している。

30

【0081】

すなわち、基本単位への試験ガス供給側に、脱硫器、流量調節器、開閉弁V10を備える都市ガス（13A）導管、流量調節器、開閉弁V1を備えるTBM標準ガス導管、流量調節器、開閉弁V2を備えるDMS標準ガス導管、流量調節器、開閉弁V3を備えるTHT標準ガス導管、流量調節器、開閉弁V4を備えるCH標準ガス導管の各導管を配置する。各流量調節器、各開閉弁V10、V1～V4を操作することにより、TBM、DMS、THT、CHを所定量含有する試験ガスを生成し、各試験ガスごとに試験することができる。

【0082】

例えば、TBMを含む試験ガスは、脱硫器で脱硫済みの都市ガスに対して、TBM標準ガス導管の弁V1を開とし、その流量を流量調節器により調節して混合することにより調製し、TBM+DMS+CHを含む試験ガスは、脱硫器で脱硫済みの都市ガスに対して、TBM、DMS、CHの各標準ガス導管の各弁V1～V2、V4を開とし、それら各標準ガスの流量をそれぞれ流量調節器により調節して混合することにより調製する。同様にして、TBM+CHを含む試験ガス、TBM+DMSを含む試験ガス、TBM+THTを含む試験ガスを調製する。

40

【0083】

なお、都市ガス（13A）を脱硫器に供給して硫黄化合物付臭剤を除去するのは、都市ガス（13A）中に含まれている硫黄化合物付臭剤を予め除去し、都市ガスと同じ炭化水素組成の試験ガスとするためである。TBM標準ガス等の各標準ガスはTBM等の各付臭

50

剤を窒素に添加含有させることで作ったものである。

【0084】

本試験装置の操作に際しては、恒温槽中の温度を例えば25 というように一定に保つ。各試験ガス、すなわち脱硫器で脱硫した都市ガスに、TBM、DMS、THH、CHのうちの所定の組み合わせを選び、選んだ各成分の添加量を設定して添加したガスを基本単位に流通させる。基本単位中を流れて、流出するガス全量を石けん膜式流量計で測定しながら、開閉弁V6～8を操作して各サンプリング用導管から各試験ガスをサンプリングし、添加した付臭剤の含有量を分析装置(FPD-GC)により計測する。この操作を各試験ガスごとに実施する。

【0085】

実験例1：各種吸着剤によるTBMの吸着試験

本実験例1では、吸着剤として以下A～Eを使用した。これら吸着剤の形状は何れも粒子状である。

A：Ag-Y型ゼオライト吸着剤。これはY型ゼオライトに対してAgをイオン交換法により担持したものである。

B：NiO添着炭。活性炭にNiOを添着、担持したものである。

C：遷移金属酸化物(MnO₂とCuOの混合物吸着剤)。二酸化マンガンと酸化銅を含む吸着剤であり、MnO₂含有割合は76mass%、CuO含有割合は21mass%、残部K₂CO₃である。

D：活性炭。吸着剤として市販されている一般の活性炭であり、添着炭に対して「無修飾炭」とも呼ばれる。

E：Cの遷移金属酸化物とDの一般活性炭を併用したものである。試験ガス(=被処理ガス)の流れ方向でみて、順次、遷移金属酸化物と活性炭を配置して使用した。

F：遷移金属酸化物(Fe₂O₃とMn₃O₄とAl₂O₃の混合物吸着剤)。酸化鉄と酸化マンガンとアルミナを含む吸着剤であり、Fe₂O₃含有割合は56mass%、Mn₃O₄含有割合は27mass%、Al₂O₃含有割合は10mass%、残部K₂CO₃である。

G：活性炭。吸着剤として市販されている一般の活性炭である。

H：Fの遷移金属酸化物とGの一般活性炭を併用したものである。試験ガス(=被処理ガス)の流れ方向でみて、順次、遷移金属酸化物と活性炭を配置して使用した。

【0086】

試験装置

実験例1で使用した試験装置は、前述図9中、遷移金属酸化物を充填した容器と活性炭を充填した容器とAg-Y型ゼオライトを充填した容器とからなる基本単位を、上記A～Hの各吸着剤の充填容器と入れ替えたものに相当する試験装置で、入れ替え部分以外は図9と同様のものである。なお、E、Hでは、遷移金属酸化物充填容器と活性炭充填容器をこの順に配置している。

【0087】

実験条件

これら各吸着剤A～Hを円筒状容器中にそれぞれ、層状に充填し、TBMを添加した試験ガスを通すことによりTBMの吸着試験を行った。そのうちE、Hは、円筒状容器内に遷移金属酸化物と活性炭とを順次、層状に充填し、試験ガスを遷移金属酸化物層に通した後、活性炭層に通すことで試験した。他の実験条件は以下のとおりとした。この点、実験例2～4についても同じである。

温度=25、圧力=常圧(大気圧)、ガス流量=1L/min、線流速(LV)=33cm/s、SV=60000h⁻¹。

【0088】

表1に各種吸着剤によるTBM吸着量の実測結果を示している。表1には各吸着剤試料のメーカー、名称(商品名等)を併記している。

【0089】

10

20

30

40

【表 1】

各種吸着剤によるTBM吸着量実測結果

吸着剤	A	B	C	D	E
吸着剤種類	現状脱硫剤 (銀ゼオライト)	添着炭 (NiO)	金属酸化物 (MnO_2 , CuO)	一般活性炭	C+D (金属酸化物+ 一般活性炭)
メーカー	触媒化成工業	日本エンバイロ ケミカルズ	ズードケミー	日本エンバイロ ケミカルズ	—
名称(商品名)	FKS	NCC410	TDS-04	G2X	(本件発明)
TBM吸着量(mg/g)	45	220	36	11	355
密度(g/cm ³)	0.8	0.6	0.4	0.4	0.4
比表面積(m ² /g)	—	—	224	—	—

吸着剤	F	G	H
吸着剤種類	金属酸化物 (Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , Al_2O_3)	一般活性炭	F+G (金属酸化物+ 一般活性炭)
メーカー	ズードケミー	ツルミコール	—
名称(商品名)	FCDs-GS13	4G-3S	(本件発明)
TBM吸着量(mg/g)	15	10以下	29
密度(g/cm ³)	0.6	0.4	0.5
比表面積(m ² /g)	164	—	—

【0090】

表1のとおり、TBMの吸着量は、Aで45mg/g、Bで220mg/g、Cで36mg/g、Dで11mg/gであった。これに対して、Eでは、355mg/gの値を示している。A～DのうちTBMを最も多量に吸着する吸着剤は添着炭Bである。これに対して

10

20

30

40

50

、Eでは、添着炭Bに比べて1.6倍ものTBMを吸着している。また、実験E、Hによる硫黄化合物の除去率を測定したところ、いずれも出口濃度は10ppb以下であり極微量になっており、その除去率は99.7%以上であった。

【0091】

そのように、従来法であるA～Dそれぞれの単独吸着剤に比べて、CとDの組み合わせで且つ試験ガスの流れ方向でみて“C→D”の順に配置したEではTBMの吸着量が飛躍的に増加している。このようにTBM吸着量が増加する理由としては、遷移金属酸化物によってTBMが二量化されると、二量体(DTBD S)はTBMに比べて分子の大きさが大きくなり(約2倍)、蒸気圧が下がる。このため、遷移金属酸化物に続く活性炭の細孔内において吸着しやすい物質となるために、その吸着量が増えることによるものと考えられる。

【0092】

すなわち、燃料ガス中の他の分子に比べて、二量体(DTBD S)は分子の大きさが最大級となる。そのため蒸気圧が下がり、活性炭の細孔内にて吸着しやすくなる。このように、除去したい分子のみを選択的に大きくすることができるのが本発明の本質である。

【0093】

実験例2：TBM + DMSの場合についての試験

本実験例2は、図9の試験装置を使用し、操作して(前記 試験装置、操作の説明 参照)、脱硫した都市ガス中にTBM + DMSを添加した燃料ガスにおける吸着量への影響についての試験した。使用した吸着剤の種類を表2に、吸着層に導入した試験ガス中の付臭剤であるTBM、DMSの量を表3に、各付臭剤の吸着量を表4に記載している。なお、表2中、金属酸化物、活性炭は実験例1で使用したもの(C、D)と同じであり、また、銀ゼオライトは実験例1で使用したAg-Y型ゼオライトと同じである。

【0094】

【表2】

実験に使用した吸着剤

	第一吸着層		第二吸着層		第三吸着層	
	材質	質量(g)	材質	質量(g)	材質	質量(g)
本件技術	金属酸化物	0.5	活性炭	0.5	銀ゼオライト	4.5
先行技術	なし	0	添着活性炭	1.0	銀ゼオライト	4.5

(備考) 先行技術：特開2003-20489号公報

【0095】

【表3】

吸着層内に導入した付臭剤量

流量 (L/min)	実験所要 時間 (day)	TBM		DMS	
		濃度 (mg/m ³)	全量 (mg)	濃度 (mg/m ³)	全量 (mg)
1.0	50	5.0	355	5.0	355

【0096】

【表 4】

吸着量測定結果

	吸着量 (mg/g)		
	T B M	D M S	硫黄分 (T B M+D M S)
本件技術	3 5 5 (○)	3 5 5 (○)	7 1 0
先行技術	3 5 5 (○)	3 0 0 (×)	6 5 5

(備考) (○) : 系内へ導入された付臭剤が全て吸着除去できたことを示す。

(×) : 系内へ導入された付臭剤の一部が吸着除去できなかったことを示す。

10

【 0 0 9 7 】

表 4 のとおり、燃料ガス中に T B M、D M S が共存する場合、T B M については先行技術 (特許文献 9)、本発明 (本件技術) とともに全て吸着除去されている。しかし、D M S については、先行技術では吸着量 3 0 0 m g / g である。これに対して、本発明では吸着量 3 5 5 m g / g であり、D M S が全て吸着除去されている。

【 0 0 9 8 】

実験例 3 : T B M + C H の場合についての試験

本実験例 3 は、図 9 の試験装置を使用し、操作して〔前記 試験装置、操作の説明 参照〕、脱硫した都市ガス中に T B M + C H を添加した試験ガスにおける吸着量への影響について試験した。使用した吸着剤の種類を表 5 に、吸着層に導入した試験ガス中の付臭剤である T B M、C H の量を表 6 に、各付臭剤の吸着量を表 7 に記載している。なお、表 5 中、金属酸化物、活性炭は実験例 1 で使用したもの (C、D) と同じであり、また、銀ゼオライトは実験例 1 で使用した A g - Y 型ゼオライトと同じである。

20

【 0 0 9 9 】

【表 5】

実験に使用した吸着剤

	第一吸着層		第二吸着層		第三吸着層	
	材質	質量 (g)	材質	質量 (g)	材質	質量 (g)
本件技術	金属酸化物	0. 5	活性炭	0. 5	銀ゼオライト	9
先行技術	なし	0	添着活性炭	1. 0	銀ゼオライト	9

30

(備考) 先行技術 : 特開2003-20489号公報

【 0 1 0 0 】

【表 6】

吸着層内に導入した付臭剂量

流量 (L/min)	実験所要 時間 (day)	T B M		C H	
		濃度 (mg/m ³)	全量 (mg)	濃度 (mg/m ³)	全量 (mg)
1. 0	5 0	5. 0	3 5 5	1 0	7 1 0

40

【 0 1 0 1 】

【表 7】

吸着量測定結果

	吸着量 (mg/g)	
	T B M	C H
本件技術	3 5 5 (○)	7 1 0 (○)
先行技術	3 5 5 (○)	5 8 8 . 3 (×)

(備考) (○) : 系内へ導入された付臭剤が全て吸着除去できたことを示す。

(×) : 系内へ導入された付臭剤の一部が吸着除去できなかったことを示す。

10

【 0 1 0 2 】

表 7 のとおり、燃料ガス中に T B M、C H が共存する場合、T B M については先行技術、本発明ともに全て吸着除去されている。しかし、C H については、先行技術では吸着量 5 8 8 . 3 m g / g である。これに対して、本発明では吸着量 7 1 0 m g / g であり、全て吸着除去されている。

【 0 1 0 3 】

実験例 4 : T B M + D M S + C H の場合についての試験

本実験例 4 は、図 9 の試験装置を使用し、操作して〔前記 試験装置、操作の説明 参照〕、脱硫した都市ガス中に T B M + D M S + C H を添加した試験ガスにおける吸着量への影響について試験した。使用した吸着剤の種類を表 8 に、吸着層に導入した試験ガス中の付臭剤である T B M、D M S、C H の量を表 9 に、各付臭剤の吸着量を表 1 0 に記載している。なお、表 8 中、金属酸化物、活性炭は実験例 1 で使用したもの (C、D) と同じであり、また、銀ゼオライトは実験例 1 で使用した A g - Y 型ゼオライトと同じである。

20

【 0 1 0 4 】

【表 8】

実験に使用した吸着剤

	第一吸着層		第二吸着層		第三吸着層	
	材質	質量 (g)	材質	質量 (g)	材質	質量 (g)
本件技術	金属酸化物	0. 5	活性炭	0. 5	銀ゼオライト	1 3
先行技術	なし	0	添着活性炭	1. 0	銀ゼオライト	1 3

30

(備考) 先行技術 : 特開2003-20489号公報

【 0 1 0 5 】

【表 9】

吸着層内に導入した付臭剤量

流量 (L/min)	実験所要 時間 (day)	T B M		D M S		C H	
		濃度 (mg/m ³)	全量 (mg)	濃度 (mg/m ³)	全量 (mg)	濃度 (mg/m ³)	全量 (mg)
1. 0	5 0	5 0	3 5 5	2. 5	1 7 7. 5	5	3 5 5

40

【 0 1 0 6 】

【表 10】

吸着量測定結果

	吸着量 (mg/g)			
	TBM	DMS	硫黄分 (TBM+DMS)	CH
本件技術	355 (○)	177.5 (○)	532.5	355 (○)
先行技術	355 (○)	177.5 (○)	532.5	326 (×)

(備考) (○) : 系内へ導入された付臭剤が全て吸着除去できたことを示す。

(×) : 系内へ導入された付臭剤の一部が吸着除去できなかったことを示す。

10

【0107】

表10のとおり、燃料ガス中にTBM、DMS、CHが共存する場合、TBMとDMSについては先行技術、本発明ともに全て吸着除去されている。しかし、CHについては、先行技術では吸着量326 mg/gである。これに対して、本発明では吸着量355 mg/gであり、全て吸着除去されている。

【図面の簡単な説明】

【0108】

【図1】燃料ガス中のTBMとDMSの競争吸着の状況を説明する図

【図2】本発明の基本構成を説明する図

20

【図3】メルカプタン類の除去に加え、メルカプタン類以外の付臭剤を除去する態様を説明する図

【図4】メルカプタン類の除去に加え、スルフィド類を除去する態様を説明する図

【図5】メルカプタン類の除去に加え、チオフェン類を除去する態様を説明する図

【図6】メルカプタン類の除去に加え、CHを除去する態様を説明する図

【図7】メルカプタン類の除去に加え、スルフィド類とCHを除去する態様を説明する図

【図8】メルカプタン類の除去に加え、スルフィド類とチオフェン類とCHを除去する態様を説明する図

【図9】実験例1～4で使用した試験装置を説明する図

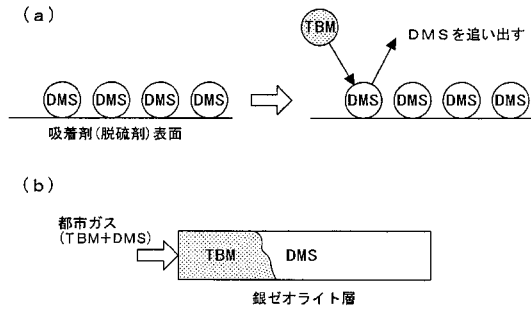
【符号の説明】

30

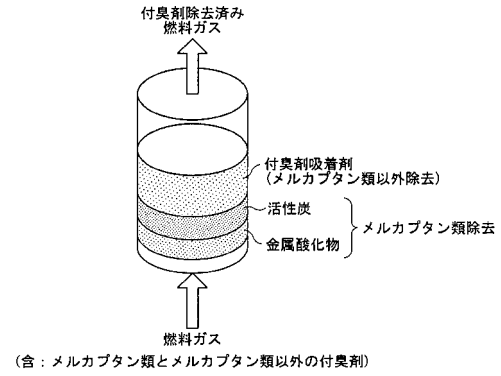
【0109】

V1～V8、V10 開閉弁

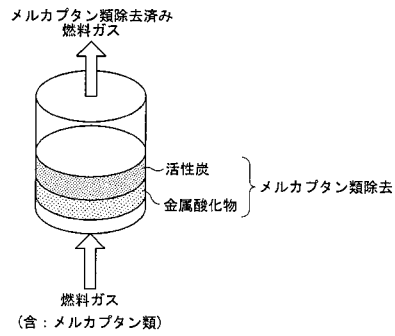
【図 1】



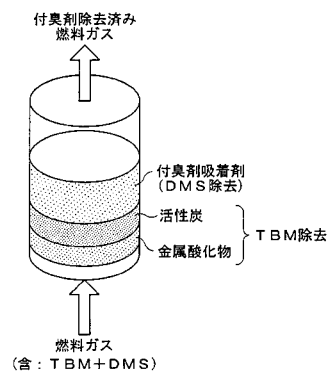
【図 3】



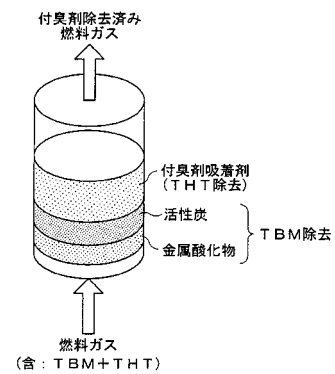
【図 2】



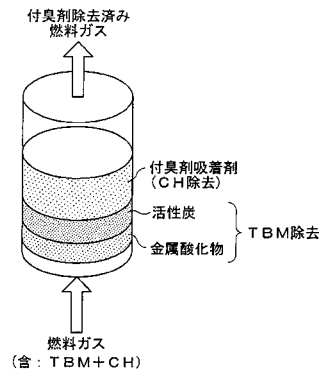
【図 4】



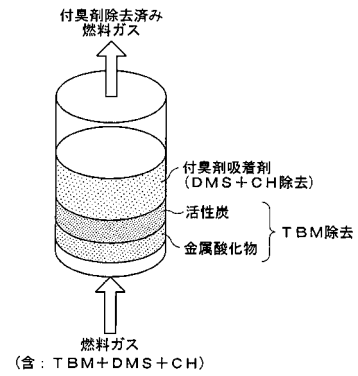
【図 5】



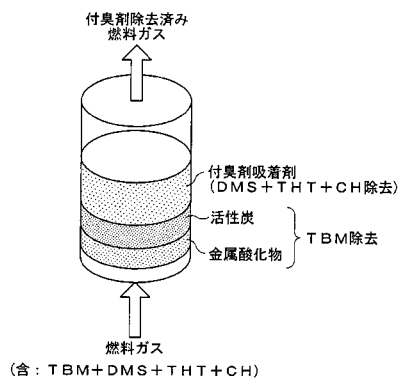
【図 6】



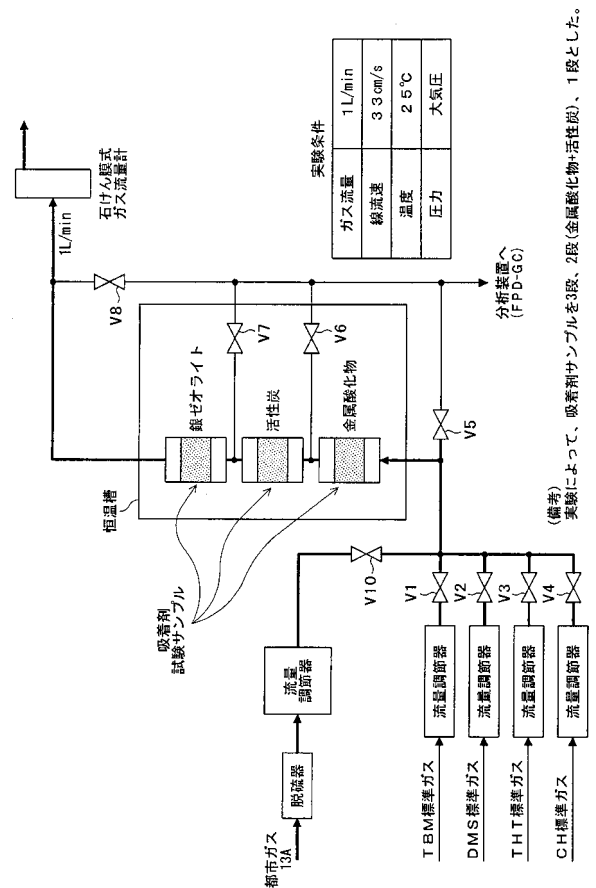
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 関根 大輔

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

(72)発明者 斎宮 久幸

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 4D012 BA01 BA02 BA03 CA07 CA09 CG01 CG03 CG06

4G066 AA05B AA15B AA20B AA26B AA27B AA62B BA42 CA25 DA04