

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6089618号
(P6089618)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 20/22 (2006.01)
B O 1 J 20/28 (2006.01)
B O 1 J 31/26 (2006.01)
B O 1 D 53/86 (2006.01)

B O 1 J 20/22 A
 B O 1 J 20/28 Z
 B O 1 J 31/26 A
 B O 1 D 53/86 2 1 O

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2012-254182 (P2012-254182)
 (22) 出願日 平成24年11月20日(2012.11.20)
 (65) 公開番号 特開2014-100655 (P2014-100655A)
 (43) 公開日 平成26年6月5日(2014.6.5)
 審査請求日 平成27年11月13日(2015.11.13)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成22年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発」「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」「気体原料の高効率利用技術の開発」に係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 (72) 発明者 西谷 祐介
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
 (72) 発明者 西口 靖子
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
 (72) 発明者 増森 忠雄
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内
 (72) 発明者 小林 真申
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄化合物吸着・除去フィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔性材料に銀または銀化合物が担持された多孔性複合材料であり、前記多孔性材料の一部または全部の金属が配位不飽和状態である多孔性複合材料と、コロイダルシリカとを含有し、

平面状、ブリーツ状、またはハニカム状である、硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

【請求項2】

前記多孔性材料が金属及び有機配位子から構成される多孔性金属錯体を含む請求項1に記載の硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

【請求項3】

前記有機配位子が1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸及びその誘導体である請求項2に記載の硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

【請求項4】

前記金属が銅である請求項2または3に記載の硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

【請求項5】

前記銀または銀化合物は粒状であり、その平均粒子径が10nm以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオガスや天然ガス、気体燃料に含まれる硫黄化合物を効率的に吸着・除去する多孔性材料に銀系触媒が担持された多孔性複合材料を含有する硫黄化合物吸着・除去フィルタに関するものである。

【背景技術】

【0002】

バイオガスや天然ガス（例えば、メタン、エタン等）等の気体燃料は、石油代替エネルギーとして近年広く利用されている。しかし、これらのガスには微量の不純物が含まれており、この不純物が様々な不具合を引き起こすことから問題となっている。不純物には、例えば硫黄化合物がある。硫黄化合物は、発電機等の利用機器の腐食の原因や、触媒の劣化原因となるため、硫黄化合物を選択的に、かつ効率良く分離除去できる技術の確立が望まれている。

10

【0003】

硫黄化合物の除去には、多くの硫黄化合物を吸着できるよう、表面積の大きな多孔性材料からなる脱硫剤が使用される。多孔性材料には、ゼオライト等の金属酸化物や、近年注目される金属イオンと有機配位子から形成される多孔性金属錯体（Porous Coordination Polymers、或いは、Metal Organic Frameworksとも称される）等がある。

【0004】

多孔性材料に金属酸化物を用いた例として、例えば、Ag、Cu、Co、Ni及びZn等の金属をゼオライトに担持させた硫黄化合物除去用吸着剤（例えば、特許文献1）やNa-Y型ゼオライトに銀を担持させた脱硫剤（例えば、特許文献2）、ゼオライト及び活性炭以外の担体材料と銀含有活性組成物とから構成される細孔構造を有する脱硫触媒等（例えば、特許文献3）が開示されている。

20

【0005】

しかしながら、特許文献1、2に記載される吸着剤、脱硫剤は多孔性材料として、ゼオライトを使用しており、ゼオライトの比表面積を向上させることには限界があるため、硫黄化合物の吸着容量を増量させることは困難であるという問題がある。また、特許文献3に記載される脱硫触媒については、硫黄含有化合物として、テトラヒドロチオフェン（THT）の吸着能しか検討されておらず、他の硫黄化合物の吸着性能については不明である。

30

【0006】

また、多孔性金属錯体（PCP）を硫黄化合物吸着剤の多孔性材料に使用する例として、例えば、MIL-47（V）、MIL-53（Al、Cr、Fe）、MIL-100（Cr）、MIL-101（Cr）等の多孔性金属錯体から構成される脱硫剤（例えば、非特許文献1）やMOF-199（HKUST-1）の細孔にケギン型のポリ酸を導入して得られる脱硫剤が挙げられる（例えば、非特許文献2）。多孔性金属錯体（PCP）は、比表面積が広いため、硫黄化合物等の不純物吸着除去に好適である。

【0007】

しかしながら、非特許文献1に開示される脱硫剤は単に多孔性金属錯体（PCP）を硫化水素吸着材として使用するに過ぎず、常圧下での硫化水素の除去率は満足のいくものではない。また、非特許文献1の多孔性金属錯体のうち、MIL-47（V）、MIL-53（Al、Cr、Fe）は、構成金属に水分子が配位しないため、真空加熱処理を行っても、構成金属が配位不飽和状態にならない。また、MIL-100（Cr）、MIL-101（Cr）は細孔径が29～34程度と大きく、小分子の硫化水素の吸着性能が劣る。さらに、MIL-100（Cr）、MIL-101（Cr）は、三核金属クラスターをベースとする多孔性金属錯体であるため、真空加熱を行ったとしても、配位不飽和金属を形成し難く、硫化水素を十分に除去することが難しい。加えて、非特許文献2に開示される脱硫剤は液相中における硫化水素除去性能は検討されているものの、気相中での除去性能が検討されていないため、気相中での硫化水素除去性能は明らかではない。

40

【0008】

50

上述のとおり、長期間にわたって吸着・除去性能を維持できる硫黄化合物吸着・除去フィルタは見当たらないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2004-168648号公報

【特許文献2】特開2004-228016号公報

【特許文献3】特表2010-535613号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】L. Hamonら(他6名)、JACS, 2009, 131, p 8775 - 8777

【非特許文献2】J. Songら(他6名)、JACS, 2011, 133, p 16839 - 16846

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記従来技術の課題を背景になされたものであり、気相中での硫黄化合物除去性能を長期間にわたって維持できる硫黄化合物吸着・除去フィルタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、以下の通りである。

(1) 多孔性材料に銀系触媒が担持された多孔性複合材料において、前記多孔性材料の一部または全部の金属が配位不飽和状態である多孔性複合材料を含有する硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

(2) 多孔性材料が金属及び有機配位子から構成される多孔性金属錯体を含む(1)に記載の硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

(3) 有機配位子が1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸及びその誘導体である(2)に記載の硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

(4) 金属が銅である(1)~(3)のいずれかに記載の硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

(5) 銀系触媒の平均粒子径が10nm以下である(1)~(4)のいずれかに記載の硫黄化合物吸着・除去フィルタ。

【発明の効果】

【0013】

本発明の硫黄化合物吸着・除去フィルタは、含有している多孔性複合材料が、配位不飽和状態の金属が存在する多孔性材料に、銀系触媒が担持されているため、極めて優れた硫黄化合物除去能を有し、かつ長時間使用した場合であっても、この優れた硫黄化合物除去能が維持される。また銀が担持されない多孔性材料であっても、配位不飽和状態の金属が存在するものは、優れた硫黄化合物除去能を有した硫黄化合物吸着・除去フィルタが得られる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における硫黄化合物吸着・除去フィルタは配位不飽和状態の金属が存在する多孔性材料に銀系触媒が担持された多孔性複合材料を含有する。不飽和状態の金属が存在する多孔性材料に銀系触媒が担持された多孔性複合材料を除くその他の成分については特に限定しない。その他の成分としては、活性炭等の一般的な吸着剤、触媒等の他に、不織布、

10

20

30

40

50

織布、ペーパー等といったフィルタ基材、及びそれらをつなぎ合わせるバインダー、結合剤が含まれる。

【0015】

本発明における硫黄化合物とは、種々なものがあるが、その代表的なものとして、硫化水素、硫化メチル、二硫化メチル、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ノルマルブチルメルカプタン、ターシャリーブチルメルカプタン等のアルキルメルカプタンやその他メルカプタン類、二硫化炭素、チオフェン、スルフィド、その他芳香族含有硫黄化合物などが挙げられる。これらの硫黄化合物はバイオガスや天然ガス、気体燃料の原料由来のものと、取扱い時の安全性を考慮して添加される付臭剤が含まれる。

10

【0016】

<多孔性複合材料>

本発明の多孔性複合材料は、配位不飽和状態の金属が存在する多孔性材料に、銀系触媒（銀や銀化合物）が担持されている。ガス中の硫黄化合物は銀系触媒と反応することにより、多孔性材料に吸着されやすい化合物（例えば、硫黄や二酸化硫黄等）に変換される。さらに、この反応で生成される化合物は、多孔性材料の細孔内部に捕捉されるため、ガス中の硫黄化合物濃度を低く抑えることができる。

【0017】

<多孔性材料>

本発明では、銀系触媒を担持させる基材として、配位不飽和状態の金属が存在する多孔性材料を使用する。配位不飽和状態の金属が存在する多孔性材料は、硫黄化合物の吸着性能に優れることが本発明者らの研究により明らかとなった。また、多孔性材料中に配位不飽和状態の金属が存在すると、金属原子の空の軌道を利用して、銀系触媒が配位結合するため、銀系触媒を多孔性材料に容易に担持させることもできる。加えて、多孔性材料は比表面積が広いため、硫黄化合物の分解反応により生じる硫黄化合物を多量に吸着できる。

20

【0018】

多孔性材料としては、多孔性金属錯体を使用することが好ましく、この多孔性金属錯体は、金属及び有機配位子から構成されることが好ましい。多孔性金属錯体としては、Cuと1,3,5-ベンゼントリカルボン酸（BTC）から形成されるHKUST-1（MOF-199）、Niと2,5-ジヒドロキシテレフタル酸から形成されるNi-MOF-74の使用が好ましく、中でも硫黄化合物除去性能が高いことから、HKUST-1を使用することがより好ましい。

30

【0019】

また、多孔性金属錯体としては、前述したNi-MOF-74等の単核金属クラスターの多孔性金属錯体、または、HKUST-1（MOF-199）等の二核金属クラスターの多孔性金属錯体の使用が好適である。このように、単核または二核金属クラスターの多孔性金属錯体の使用が、本発明に好適である理由は定かではないものの、理由の一つとして、三核、または、それ以上の多核金属クラスターから構成される多孔性金属錯体は、真空加熱を行っても構成金属を配位不飽和状態することが困難であることが挙げられる。

【0020】

多孔性金属錯体の金属としては、周期表第2族～第15族に分類される金属の使用が好ましい。中でも、Mg、Ca、Sr、Baの第2族元素；Sc、Yの第3族元素；Ti、Zr、Hfの第4族元素；V、Nb、Taの第5族元素；Cr、Mo、Wの第6族元素；Mn、Reの第7族元素；Fe、Ru、Osの第8族元素；Co、Rh、Irの第9族元素；Ni、Pd、Ptの第10族元素；Cu、Ag、Auの第11族元素；Zn、Cd、Hgの第12族元素；Al、Ga、In、Tlの第13族元素；Si、Ge、Sn、Pbの第14族元素；As、Sb、Biの第15族元素が好ましく、さらに好ましくは第10族～第12族の元素であり、中でもNi、Cuの使用が望ましく、本発明にはCuが最適である。これらの元素の金属はイオンの状態で用いることも可能であり、金属イオンの好適な例として、 Ni^{2+} 、 Ni^{+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} が挙げられる。

40

50

【 0 0 2 1 】

また有機配位子としては、カルボン酸及びその誘導体、二座以上で配位可能なアミン系化合物及びその誘導体の使用が好ましい。カルボン酸及びその誘導体としては、例えば、p - テルフェニル - 3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラカルボン酸〔別名称：5 , 5 ' - (1 , 4 - フェニレン) ビスイソフタル酸〕、1 , 2 , 4 , 5 - テトラキス (4 - カルボキシフェニル) ベンゼン等のテトラカルボン酸及びその誘導体；ビフェニル - 3 , 4 ' , 5 - トリカルボン酸、1 , 3 , 5 - トリス (4 ' - カルボキシ [1 , 1 ' - ビフェニル] - 4 - イル) ベンゼン、1 , 3 , 5 - トリス (4 - カルボキシフェニル) ベンゼン、1 , 3 , 5 - ベンゼントリカルボン酸等のトリカルボン酸及びその誘導体；2 , 5 - ジアミノテレフタル酸、2 , 5 - ジヒドロキシテレフタル酸、2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マロン酸、アジピン酸等のジカルボン酸及びその誘導体が挙げられる。また二座以上で配位可能なアミン系化合物及びその誘導体としては、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール類及びその誘導体；4 , 4 ' - ビピリジン、1 , 4 - ビス (4 - ピリジル) ベンゼン、2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ビピリジン、1 , 4 - ビス (4 - ピリジル) ブタジーン、1 , 2 - ビス (4 - ピリジル) エタン、3 , 6 - ジ (4 - ピリジル) - 1 , 2 , 4 , 5 - テトラジン等のピリジン環を有する化合物及びその誘導体；ピラジン、2 , 5 - ジメチルピラジン等のピラジン環を有する化合物及びその誘導体；その他上記以外の1 , 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン等の環状アミン類及びその誘導体等が好ましく使用できる。有機配位子としては、中でもトリカルボン酸及びその誘導体の使用が好ましく、特に1 , 3 , 5 - ベンゼントリカルボン酸及びその誘導体が好ましい。

10

20

【 0 0 2 2 】

多孔性材料に存在する細孔径は、例えば、1 ~ 2 5 であることが好ましく、3 ~ 2 0 であることがより好ましく、5 ~ 1 5 であることがさらに好ましい。細孔径が小さいほど、小分子である硫黄化合物を捕捉できるため好ましい。また、多孔性金属錯体は通常、細孔表面径が狭く、細孔内部径が広いというボトルネック構造を有する。そのため、多孔性材料として多孔性金属錯体を使用する場合は、多孔性金属錯体の細孔表面径、及び細孔内部径が、共に前記範囲内に包含されることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

< 触媒 >

30

配位不飽和状態の金属が存在する多孔性材料であっても、従来に比べ、優れた硫黄化合物除去能は発揮される。しかし、燃料ガス中の硫化水素ガスを酸化し、無害化する目的で、前記多孔性材料に、酸化触媒として銀系触媒を担持させると、硫化水素ガスの除去効率が飛躍的に向上することが分かった。そのため、本発明の多孔性複合材料は、多孔性材料に銀系触媒が担持されている点に特徴を有する。銀系触媒としては、銀または銀化合物が好適に用いられ、前記銀化合物としては、例えば酸化銀、及び硫化銀が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

前記銀系触媒の多孔性材料に対する担持量は、多孔性複合材料100質量%中、0 . 0 1 ~ 2 0 質量%であることが好ましく、0 . 0 5 ~ 1 5 質量%がより好ましく、0 . 0 7 ~ 8 質量%がさらに好ましい。銀系触媒の担持量が前記範囲内であれば、触媒と硫黄化合物の反応率を向上させることができる。

40

【 0 0 2 5 】

< 構成金属の配位不飽和化 >

多孔性材料は銀系触媒担持工程前に、真空加熱されることが好ましい。多孔性材料が多孔性金属錯体である場合、金属は、有機配位子のみならず、通常水分子とも配位結合している。ところがこの加熱により、金属と水分子との配位結合は切断され、一部または全部の金属が配位不飽和状態になる。多孔性材料を構成する金属の一部または全部を配位不飽和状態にすることにより、多孔性材料の硫黄化合物吸着能を向上させることができる。さらに本発明では、この配位不飽和状態の結合を利用して酸化触媒（銀系触媒）を担持させることにより、硫黄化合物除去能を飛躍的に向上できる。

50

【0026】

真空加熱処理に関し、加熱温度は60～180 が好ましく、80～160 がより好ましく、100～140 がさらに好ましい。また加熱時間は、10～24時間が好ましく、12～18時間がより好ましい。真空加熱処理後、多孔性材料は室温まで放冷されることが好ましい。

【0027】

<多孔性複合材料の製造方法>

本発明の多孔性複合材料は、配位不飽和状態の金属が存在する多孔性材料に銀系触媒を担持させることにより製造される。銀系触媒の担持方法としては、(1)銀系触媒を含む溶液に多孔性材料を含浸させる溶液含浸法、(2)高剪断力下で多孔性材料と銀系触媒を混合するメカノケミカル法、あるいは、(3)化学蒸着法等が適宜用いられる。中でも、多孔性複合材料の製造が容易であることから、本発明では(1)溶液含浸法を採用することが好ましい。

10

【0028】

溶液含浸法により多孔性複合材料を製造する場合、銀系触媒を含む溶液の調製方法としては、溶媒に銀系触媒を溶解させて銀イオンを生成させる方法や、溶媒に銀系触媒を分散させる方法等が適宜使用される。溶媒としては、水やメタノール、エタノール等のアルコール系溶媒の使用が望ましい。また、これらの溶媒は単独で用いても、混合して用いてもよい。銀イオンを含むイオン溶液は前記溶媒に硝酸銀、ハロゲン化銀等の塩を混合することにより、適宜調製される。

20

【0029】

溶液含浸法の場合、多孔性複合材料は、真空加熱処理後の多孔性材料を、銀系触媒含有溶液に加え、多孔性材料に銀系触媒を含む溶液を十分に含浸させた後、固液分離した後、固体を乾燥させて製造される。銀系触媒含有溶液への含浸時間は、1～48時間が好ましく、3～24時間がより好ましく、10～20時間がさらに好ましい。含浸時には、溶液を攪拌することも可能である。また含浸後の固液分離操作としては、濾過、遠心分離、沈殿、溶媒留去等の公知の手段を適宜採用するとよい。

【0030】

<銀系触媒のナノ化>

多孔性材料に銀系触媒含有溶液を含浸させた後、次いで還元剤を含む溶液と多孔性複合材料を混合することにより、銀系触媒を微粒子化することができる。本発明者らは、銀系触媒を微粒子化すると、得られた多孔性複合材料が、硫化水素除去材として長時間(例えば、10時間程度)連続的に使用された後であっても、硫化水素除去率100%という驚異的な硫化水素除去性能を発揮するという知見を得た。そのため本発明においては、銀系触媒の平均粒子径は10nm以下であることが好ましく、8nm以下がより好ましく、6nm以下がさらに好ましい。なお、平均粒子径の測定方法については、実施例の欄に詳述する。

30

【0031】

銀系触媒を微粒子化する方法としては、例えば溶液含浸法で多孔性複合材料を製造する場合、多孔性材料に銀系触媒含有溶液を含浸させた後、一旦溶媒を留去し、そこへ還元剤と溶媒の混合溶液を添加し、一定時間多孔性複合材料を含浸させて還元処理を行うとよい。その後、固液分離操作を行い、得られる多孔性複合材料を加熱乾燥することが好ましい。還元剤含有溶液に多孔性複合材料を含浸させる時間は、5～240分が好ましく、10～120分がより好ましく、15～60分がさらに好ましい。

40

【0032】

還元剤としては、従来公知の還元剤を適宜使用することができ、例えば、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH_4)、水素化トリエチルホウ素リチウム($[\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$)等の水素化ホウ素化合物；水素化アルミニウムリチウム(LiAlH_4)、水素化ジイソブチルアルミニウム(DIBALH)等の水素化アルミニウム化合物が好適に使用される。

50

【0033】

還元剤の添加量は、銀イオン1molに対し、5～15molであることが好ましく、6～12molがより好ましく、6.5～10molがさらに好ましい。還元剤の添加量が銀イオン1molに対し、5mol未満では、銀系触媒を微粒化することが困難な場合がある。

【0034】

<硫黄化合物除去材>

本発明により得られる多孔性材料・多孔性複合材料は、硫黄化合物除去能に優れるため、本発明の多孔性材料・多孔性複合材料を燃料ガスの精製装置等に硫黄化合物除去材として充填することにより、燃料ガス中の硫黄化合物量を簡便に低減することができる。硫黄化合物含量の少ない精製ガスは、発電機等の利用機器に損傷を与えることがなく、加えて、下流工程での触媒劣化を防止することができる。すなわち本発明の多孔性材料・多孔性複合材料によれば、発電機等のメンテナンスコストを大幅に削減することができるため、バイオガスや天然ガス等の石油代替エネルギーの利用拡大が期待される。また、本発明の多孔性材料・多孔性複合材料をフィルタに担持させた製品は、天然ガス精製等に用いられる硫黄化合物除去フィルタとしても使用可能である。

【0035】

本発明における硫黄化合物吸着・除去フィルタの形状については特に限定しない。例えば、平面状、ブリーツ状、ハニカム状に加工するという製造方法が好ましい。ブリーツ状は直行流型フィルタとしての使用において、また、ハニカム状は平行流型フィルタとしての使用において、処理する気体との接触面積を大きくして除去効率を向上させるとともに、脱臭フィルタの低圧損化を同時に図ることができる。

【0036】

本発明における硫黄化合物吸着・除去フィルタを作製する方法としては特に制限されず、従来公知の加工方法を用いることができる。例えば、(1)シート構成繊維と共に硫黄化合物吸着・除去剤粒子を水中に分散させ脱水することにより得られる湿式シート化法、(2)シート構成繊維と共に硫黄化合物吸着・除去剤粒子を気中分散させることにより得られるエアレイド法、(3)二層以上の不織布もしくは織布、ネット状物、フィルム、膜の層間に、熱接着により硫黄化合物吸着・除去剤を充填する方法、(4)エマルジョン接着剤、溶剤系接着剤を利用して不織布、織布、発泡ウレタンなどの通気性材料に硫黄化合物吸着・除去剤を結合担持させる方法、(5)基材、ホットメルト接着剤の熱可塑性等を利用して不織布、織布、発泡ウレタンなどの通気性材料に硫黄化合物吸着・除去剤を結合担持させる方法、(6)硫黄化合物吸着・除去剤を繊維もしくは樹脂に練りこむことにより混合一体化する方法等、用途に応じて適当な方法を用いることができる。また、前記(1)～(6)の方法において、界面活性剤、水溶性高分子等を用いる必要がなく、硫黄化合物吸着・除去剤自身の細孔閉塞を防止することができるため、前記加工方法(2)、(3)、(5)を用いることが好ましい。

【0037】

本発明における硫黄化合物吸着・除去フィルタは、バイオガスや天然ガス、気体燃料に含まれる硫黄化合物除去に限定されず、脱臭フィルタとして、屋内、乗り物内、壁紙、家具、内装材、樹脂成形体、電気機器等で、硫黄化合物を低減する目的で広く用いることができる。特に空気中に含有される硫黄化合物の除去目的で用いることが好ましく、例えば、粒状物を通気性の箱、袋、網等の容器に充填し、静置もしくは通気させて用いることが好ましい。また、除去速度が速く、一旦除去した硫黄化合物が脱離する問題が少ないため、通風状態で用いることがより好ましく、自動車や鉄道車両等の車室内の空気を清浄化するためのエアフィルタ、健康住宅、ペット対応マンション、高齢者入所施設、病院、オフィス等で使用される空気清浄機用フィルタ、エアコン用フィルタ、OA機器の吸気・排気フィルタ、ビル空調用フィルタ、産業用クリーンルーム用フィルタに用いられることがより好ましい。

【実施例】

【0038】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、実施例及び比較例中における分析または評価は、以下のようにして行った。

【0039】

< 粉末X線回折測定 >

得られた複合材料について、粉末X線回折装置（ブルカー・エイエックスエス社製「NEW D8 ADVANCE」）を用いて、対称反射法で測定した。測定条件を以下に示す。

- 1) X線源：CuK ($\lambda = 1.5418$) 40 kV 200 mA
- 2) ゴニオメーター：縦型ゴニオメーター
- 3) 検出器：シンチレーションカウンター
- 4) 回折角 (2θ) 範囲：3 ~ 90°
- 5) スキャンステップ：0.05°
- 6) 積算時間：0.5秒/ステップ
- 7) スリット：発散スリット = 0.5°、受光スリット = 0.15 mm、散乱スリット = 0.5°

【0040】

< 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察 >

透過型電子顕微鏡（日立製作所製「HT7700」、または日本電子社製「JEM-2200FS」）を用いて、得られた多孔性材料、及び多孔性複合材料を観察した。

【0041】

< 硫化水素ガス吸着試験 >

5 Lのテドラーバック中に硫化水素ガス10 ppmを含む温度25℃、相対湿度0%の窒素、及び1 ccの大きさのフィルタサンプルを封入した。次に、中に入っているフィルタサンプルと硫化水素ガスが十分に接触、反応するようにテドラーバックを適宜振った。なお、テドラーバック周囲の雰囲気温度は25℃に設定した。3時間後のテドラーバック内の硫化水素ガス濃度を硫化水素ガス用検知管を用いて測定し、反応前後の硫化水素ガスの濃度変化から硫化水素ガス除去量 [mg] を求め、この硫化水素ガス除去量値をフィルタサンプルの体積で割ることにより、硫化水素ガス除去容量 [mg/cc] を算出した。なお、測定フィルタサンプルは測定前に120℃で24時間真空乾燥処理し、吸着物質を予め除去したものを使用した。

【0042】

< 銀系触媒の平均粒子径の測定方法 >

銀系触媒の粒子径は、透過型電子顕微鏡（日立製作所製「HT7700」、または日本電子社製「JEM-2200FS」）を用い、任意の200個の銀系触媒について、倍率10万倍で観察することにより測定した。そして、これらの平均値を、銀系触媒の平均粒子径とした。

【0043】

(実施例1)

Cuと1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸 (BTC) から形成された多孔性金属錯体（細孔径；細孔表面径9.5 nm、細孔内部径13.3 nm；BASF社製「Basolite (登録商標) C300」、 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$) を120℃で15時間真空乾燥させて配位不飽和金属を生成させ、室温まで放冷した。この多孔性金属錯体300 mgを、メタノール4.8 mlに分散させ、ここへAgNO₃を9.4 mg (0.05 mmol) 含むメタノール溶液1.3 mlを加え、室温で1.5時間攪拌を行った。次いで、溶媒を留去し、メタノール3.0 mlを加えた。その後、NaBH₄を15.9 mg (0.42 mmol) 含むメタノール溶液2.1 mlを滴下し、30分間攪拌を行った。得られた溶液を濾過し、固体をメタノールで洗浄した後、120℃で真空乾燥を行

い、A g が 2 質量% 担持された多孔性複合材料を得た (2 5 6 m g 、 収率 8 4 %) 。得られた複合材料について、粉末 X 線回折測定及び T E M 観察を行った。粉末 X 線回折測定からは、A g のパターンが観測されなかったが、T E M 観察により、2 ~ 5 n m の A g 粒子が高分散状態で担持されている様子が観察された。

さらに、得られた複合材料 8 0 m g 、コロイダルシリカ ; スノーテックス 3 0 (日産化学工業社製) 6 7 m g をイオン交換水 0 . 9 5 m l に投入し、よく攪拌して、ペーストを得た。前記ペースト中に 4 3 0 セル / i n c h ² のセル数を有するアルミ製ハニカム 2 c c を投入し、ペースト全量をハニカム上に添着した。さらに 1 2 0 条件で乾燥し、フィルタサンプルを得た。得られたフィルタサンプルを使用し、硫化水素ガス吸着試験を行った。

10

【 0 0 4 4 】

(実施例 2)

C u と 1 , 3 , 5 - ペンゼントリカルボン酸 (B T C) から形成された多孔性金属錯体 (細孔径 ; 細孔表面径 9 . 5 、細孔内部径 1 3 . 3 ; B A S F 社製 「 B a s o l i t e (登録商標) C 3 0 0 」 、 C u ₃ (B T C) ₂ (H ₂ O) ₃] _n) を 1 2 0 で 1 5 時間真空乾燥させて配位不飽和金属を生成させ、室温まで放冷した。この多孔性金属錯体 1 . 5 g を、メタノール 2 4 m l に分散させ、A g N O ₃ を 2 3 . 6 m g (0 . 1 4 m m o l) 含むメタノール溶液 6 . 4 m l を加え、室温で 1 7 時間攪拌を行った。次いで、溶媒を留去し、メタノール 1 0 m l を加えた。その後、N a B H ₄ を 3 9 . 8 m g (1 . 0 5 m m o l) 含むメタノール溶液 5 . 2 m l を滴下し、3 0 分間攪拌を行った。得られた溶液を濾過し、固体をメタノールで洗浄した後、1 2 0 で真空乾燥を行い、A g が 1 質量% 担持された多孔性複合材料を得た (1 . 5 1 g 、 収率 1 0 0 %) 。得られた複合材料について、粉末 X 線回折測定を行った。粉末 X 線回折測定からは、A g のパターンがほとんど観測されなかったことから、A g 粒子は微粒子化していると言える。

20

さらに、得られた複合材料 8 0 m g 、コロイダルシリカ ; スノーテックス 3 0 (日産化学工業社製) 6 7 m g をイオン交換水 0 . 9 5 m l に投入し、よく攪拌して、ペーストを得た。前記ペースト中に 4 3 0 セル / i n c h ² のセル数を有するアルミ製ハニカム 2 c c を投入し、ペースト全量をハニカム上に添着した。さらに 1 2 0 条件で乾燥し、フィルタサンプルを得た。得られたフィルタサンプルを使用し、硫化水素ガス吸着試験を行った。

30

【 0 0 4 5 】

(実施例 3)

C u と 1 , 3 , 5 - ペンゼントリカルボン酸 (B T C) から形成された多孔性金属錯体 (細孔径 ; 細孔表面径 9 . 5 、細孔内部径 1 3 . 3 ; B A S F 社製 「 B a s o l i t e (登録商標) C 3 0 0 」 、 [C u ₃ (B T C) ₂ (H ₂ O) ₃] _n) を 1 2 0 で 1 5 時間真空乾燥させて不飽和配位金属を生成させ、室温まで放冷した。この多孔性金属錯体 1 . 5 g を、メタノール 2 4 m l に分散させ、A g N O ₃ を 1 1 . 7 m g (0 . 0 7 m m o l) 含むメタノール溶液 3 . 2 m l を加え、室温で 1 7 時間攪拌を行った。次いで、溶媒を留去し、メタノール 1 0 m l を加えた。その後、N a B H ₄ を 1 9 . 9 m g (0 . 5 3 m m o l) 含むメタノール溶液 2 . 6 m l を滴下し、3 0 分間攪拌を行った。得られた溶液を濾過し、固体をメタノールで洗浄した後、1 2 0 で真空乾燥を行い、A g が 0 . 5 質量% 担持された多孔性複合材料を得た (1 . 4 8 g 、 収率 9 8 %) 。得られた複合材料について、粉末 X 線回折測定を行った。粉末 X 線回折測定からは、A g のパターンがほとんど観測されなかったことから、A g 粒子は微粒子化していると言える。

40

さらに、得られた複合材料 8 0 m g 、コロイダルシリカ ; スノーテックス 3 0 (日産化学工業社製) 6 7 m g をイオン交換水 0 . 9 5 m l に投入し、よく攪拌して、ペーストを得た。前記ペースト中に 4 3 0 セル / i n c h ² のセル数を有するアルミ製ハニカム 2 c c を投入し、ペースト全量をハニカム上に添着した。さらに 1 2 0 条件で乾燥し、フィルタサンプルを得た。得られたフィルタサンプルを使用し、硫化水素ガス吸着試験を行った。

50

【0046】

(実施例4)

Cuと1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(BTC)から形成された多孔性金属錯体(細孔径;細孔表面径9.5、細孔内部径13.3;BASF社製「Basolite(登録商標)C300」、 $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3]_n$)を120で15時間真空乾燥させて配位不飽和金属を生成させ、室温まで放冷した。この多孔性金属錯体1.5gを、メタノール24mlに分散させ、 $AgNO_3$ を2.4mg(0.01mmol)含むメタノール溶液0.6mlを加え、室温で17時間攪拌を行った。次いで、溶媒を留去し、メタノール10mlを加えた。その後、 $NaBH_4$ を4.0mg(0.11mmol)含むメタノール溶液0.52mlを滴下し、30分間攪拌を行った。得られた溶液を濾過し、固体をメタノールで洗浄した後、120で真空乾燥を行い、Agが0.1質量%担持された多孔性複合材料を得た(1.50g、収率100%)。得られた複合材料について、粉末X線回折測定を行った。粉末X線回折測定からは、Agのパターンがほとんど観測されなかったことから、Ag粒子は微粒子化していると言える。

10

さらに、得られた複合材料80mg、コロイダルシリカ;スノーテックス30(日産化学工業社製)67mgをイオン交換水0.95mlに投入し、よく攪拌して、ペーストを得た。前記ペースト中に430セル/inch²のセル数を有するアルミ製ハニカム2ccを投入し、ペースト全量をハニカム上に添着した。さらに120条件で乾燥し、フィルタサンプルを得た。得られたフィルタサンプルを使用し、硫化水素ガス吸着試験を行った。

20

【0047】

(参考例1)

Cuと1,3,5-ベンゼントリカルボン酸(BTC)から形成された多孔性金属錯体(細孔径;細孔表面径9.5、細孔内部径13.3;BASF社製「Basolite(登録商標)C300」、 $[Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3]_n$)80mg、コロイダルシリカ;スノーテックス30(日産化学工業社製)67mgをイオン交換水0.95mlに投入し、よく攪拌して、ペーストを得た。前記ペースト中に430セル/inch²のセル数を有するアルミ製ハニカム2ccを投入し、ペースト全量をハニカム上に添着した。さらに120条件で乾燥し、フィルタサンプルを得た。得られたフィルタサンプルを使用し、硫化水素ガス吸着試験を行った。

30

【0048】

(比較例1)

本比較例においては、真空加熱処理を行っても、構成金属が配位不飽和状態にならない多孔性材料として、Znと2-メチルイミダゾール(MeIm)から形成される多孔性金属錯体(細孔径;細孔表面径3.4、細孔内部径11.6;BASF社製「Basolite(登録商標)Z1200」、 $[Zn(MeIm)_2]_n$)を試料に用いた。この多孔性金属錯体を構成する金属には、水分子が配位していない。そのため、錯体を真空条件下で加熱しても、配位不飽和状態の金属は形成されない。この多孔性金属錯体を120で15時間真空乾燥させ、その後、室温まで放冷した。この多孔性金属錯体1.5gを、メタノール24mlに分散させ、ここへ $AgNO_3$ を47.3mg(0.28mmol)含むメタノール溶液12.8mlを加え、室温で24時間攪拌を行った。その後、溶媒を留去し、メタノール10mlを加えた。その後、 $NaBH_4$ を80.0mg(2.11mmol)含むメタノール溶液10.5mlを滴下し、30分間攪拌を行った。得られた溶液を濾過し、固体をメタノールで洗浄した後、120で真空乾燥を行い、Agが2質量%担持された多孔性複合材料を得た(1.48g、収率96%)。得られた複合材料について、粉末X線回折測定及びTEM観察を行った。粉末X線回折測定からは、Agのパターンがほとんど観測されなかったことから、Ag粒子は微粒子化していると言える。

40

さらに、得られた複合材料80mg、コロイダルシリカ;スノーテックス30(日産化学工業社製)67mgをイオン交換水0.95mlに投入し、よく攪拌して、ペーストを得た。前記ペースト中に430セル/inch²のセル数を有するアルミ製ハニカム2cc

50

cを投入し、ペースト全量をハニカム上に添着した。さらに120 条件で乾燥し、フィルタサンプルを得た。得られたフィルタサンプルを使用し、硫化水素ガス吸着試験を行った。

【0049】

(比較例2)

NaY型ゼオライト(平均細孔径; 7.4)を予め120 で15時間真空乾燥させた後、室温まで放冷した。このゼオライト300mgを、メタノール4.8mlに分散させ、ここへAgNO₃を9.4mg(0.05mmol)含むメタノール溶液を1.3ml加え、室温で22時間攪拌を行った。次いで、溶媒を留去し、メタノール3.0mlを加えた。その後、NaBH₄を16.0mg(0.42mmol)含むメタノール溶液2.1mlを滴下し、30分間攪拌を行った。得られた溶液を濾過し、固体をメタノールで洗淨した後、120 で真空乾燥を行い、Agが2質量%担持された複合材料を得た(206mg、収率67%)。得られた複合材料について、粉末X線回折測定及びTEM観察を行った。粉末X線回折測定からは、Agパターンがわずかに観測され、Agの生成が確認できた。またTEM観察により、12~24nmのAg粒子が担持されている様子が観察された。

さらに、得られた複合材料80mg、コロイダルシリカ; スノーテックス30(日産化学工業社製)67mgをイオン交換水0.95mlに投入し、よく攪拌して、ペーストを得た。前記ペースト中に430セル/inch²のセル数を有するアルミ製ハニカム2ccを投入し、ペースト全量をハニカム上に添着した。さらに120 条件で乾燥し、フィルタサンプルを得た。得られたフィルタサンプルを使用し、硫化水素ガス吸着試験を行った。

【0050】

以下、表1により本発明の効果を説明する。本発明である配位不飽和状態の金属が存在する多孔性材料に銀系触媒が担持された多孔性複合材料(実施例1~4)は配位不飽和部位を有しない多孔性金属錯体を銀系触媒の担持体とした場合(比較例1)、NaY型ゼオライトを銀系触媒の担持体とした場合(比較例2)と比較して、硫化水素ガス除去量が高いことがわかる。

【0051】

【表1】

	多孔質材料種	Ag添着量 [wt%]	硫化水素ガス 除去容量 [mg/cc]	備考
実施例1	[Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	2	3.6	
実施例2	[Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	1	2.8	
実施例3	[Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	0.5	2.5	
実施例4	[Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	0.1	2.2	
参考例1	[Cu ₃ (BTC) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	0	1.6	担持体のみ
比較例1	[Zn(MeIm) ₂] _n	2	1.2	
比較例2	NaY型ゼオライト	2	1.0	

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明の硫黄化合物吸着・除去フィルタは、長期にわたって硫黄化合物除去性能を維持することができるため、広い分野で用いることができ、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

審査官 松村 真里

(56)参考文献 特開2013-144284(JP,A)
特開2007-091709(JP,A)
国際公開第2012/131483(WO,A1)
J.AM.CHEM.SOC., 2010年, Vol.132, No.20, p.7202-7209

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 20/00 - 20/34
B01D 53/00 - 53/96
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)