

報 文

‘シンク効率’を指標とした固相吸着剤の硫化水素吸着特性に関する動的評価 —リモナイトなどの脱硫特性を例に—

田中 利宜¹, 古賀 智子¹, 筑紫 寛明^{1,2}, 大平 慎一¹, 長谷川麻子³, 戸田 敬^{®1}

本論文では、吸着剤の素材としての性能を動的に評価する手法を提唱する。特定のガス流路に設置した素材表面のガス吸着特性を表すパラメーターとしてシンク効率を用いた。本パラメーターは0~1の値をとり、流路中分子拡散によって吸着剤表面に到達した気体分子が完全に吸着剤に捕える場合1(完全なシンク)、全く吸着しない場合0の値をとる。従来のカラム試験による動的評価と異なり、シンク効率はガス流量に依存しない値であり、また粒径や充填密度、カラム形状に無関係で素材自身の特性を表し、素材表面の吸着能を表すパラメーターである。さらに、本パラメーターを用いて除去率-流量特性の把握が可能であり、吸着筒の設計などに有効に活用することができる。本評価手法を、リモナイト脱硫剤をはじめ活性炭やガスを吸着する建材として期待されている壁材などに適用してその特性評価を実施し検証を行った。底面に吸着剤を設置したチャンネルに一定濃度の硫化水素ガスを供給し、出口側の空気をアルカリ溶液に捕集してフローインジェクション分析で定量した。チャンネル通過後の濃度を計測後、吸着剤の吸着率を算出し、この吸着率と流量との相関関係からシンク効率を求めた。これらの実験結果では、リモナイトが最も高い吸着性能を示したが、リモナイト表面は硫化水素分子の完全なシンクとして働いていないこと、未使用の場合に比べて脱硫に利用した後のシンク効率が低下していることが認められた。また、リモナイトの表面状態を観察し、ミクロな観点での考察も行った。

1 緒 言

近年、農業廃棄物を新たなエネルギー資源に変換したバイオガスが注目されている¹⁾。バイオガスは下水処理・バイオマス施設等で嫌氣的発酵によって生成し、55~88% (v/v) のメタン、20~45% 二酸化炭素、0~1.0% 硫化水素、0~0.05% アンモニア、そして飽和水蒸気で構成されている¹⁾²⁾。派生して生成する硫化水素は人間に致命的ダメージを与える有毒ガスであり、目や肺などの組織に影響を及ぼす³⁾。故に、高濃度の硫化水素の除去はこれらのガス処理過程で必須であり、様々な種類の金属酸化物^{4)~7)}や活性炭⁸⁾、多孔質な高分子⁹⁾等が硫化水素の吸着剤として検討されてきた。中でも酸化鉄系吸着剤^{10)~13)}は経済的であり、硫化水素の除去にしばしば用いられている。この中でも熊本県阿蘇地方で産出するリモナイトは、多孔質で酸化鉄を主成分とする天然資源であり、硫化水素を吸着する優れた性能を有している¹⁴⁾。リモナイトは、燃料ガス中のアンモニア除去触媒や¹⁵⁾¹⁶⁾、コールタールから発生した揮発

性成分の分解にも用いられている¹⁷⁾。

このような脱硫特性の評価や吸着剤の選定には吸着剤そのものの吸着特性を知ることが重要である。一般的なガス吸着の指標としては、吸着等温線の評価¹⁴⁾¹⁸⁾や「静的」なチャンバー試験¹⁹⁾が行われている。しかし実際の脱硫プロセスは、硫化水素を連続的に吸着カラムへ通じて浄化を行う。すなわち「動的」な過程で吸着を行うので、動的プロセスでの評価が重要と考えられる。動的評価の一つとして、カラム試験による破過量の測定がある。しかし、破過量もガス流量に依存することが多く、素材の評価というよりむしろ吸着筒へ導入するガス流量条件や充填条件を限定した評価になる。

当研究室では、微量ガス分析を目的として気相中の目的成分を液相に接触させて捕集する平型チャンネルスクラパーについて検討した²⁰⁾。捕集率は流量の関数となるが、任意の流量範囲における捕集率をシミュレーションする表計算プログラムを提供した。本研究では、本シミュレーション法を活用し、さらに捕集面の特性を表すファクター(シンク効率 ε , $0 < \varepsilon < 1$)によって、カラム条件や流量に依存しない「素材表面の動的ガス吸着特性の数値化」による素材の評価を試みたのでここに報告する。

¹ 熊本大学大学院自然科学研究科化学専攻: 860-8555 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

² 株式会社野田市電子環境分析事業部: 860-0823 熊本県熊本市世安町 335

³ 熊本大学大学院自然科学研究科建築学専攻: 860-8555 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

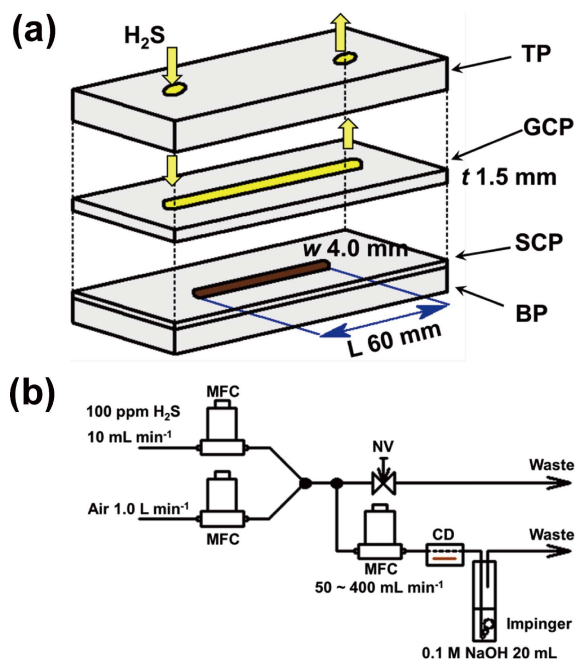


Fig. 1 Structure of the channel device (a) and flow system for the evaluation (b)

(a) TP: top plate; GCP: gas channel plate; SCP: sample channel plate; BP: bottom plate. Adsorbent material was placed in the sample channel plate. (b) MFC: mass flow controller; NV: needle valve; CD: channel device.

2 実 験

2.1 試薬と吸着剤

硫化水素は大陽日酸製の 100 ppm 標準ガス(窒素バランス)を適宜流量比混合法により清浄空気で希釈して用いた。実験対象の吸着剤は、日本リモナイトから提供された脱硫使用前と使用後のペレット状(ϕ 10 mm \times 25 mm)のリモナイト、活性炭(おがくず製、塩酸処理 350 メッシュ、吸着容量 1.2 g L^{-1} メチレンブルー 170 mL g^{-1})、住宅用内装壁材として一般的なビニルクロス、および熊本県産い草を用いた手すき和紙の内装壁材である。活性炭は 200°C で 3 時間処理した後用いた。吸着デバイスで除去されず排出した硫化水素ガス吸収には、水酸化ナトリウム(特級 97%)とアスコルビン酸(特級 99.5%)いずれもナカライテスク製を用いた吸収溶液[$0.1 \text{ M NaOH} + 0.02\% \text{ w/v L}(+) \text{-アスコルビン酸}$]を用いた。濃度測定には Fluka 製フルオレッセイン酢酸水銀(FMA)(純度 80%)のアルカリ性(0.1 M NaOH)水溶液を用いた。FMA 濃度は $5 \mu\text{M}$ になるよう調製した。

2.2 吸着特性評価デバイスと吸着試験

Fig. 1 に、本研究で用いた平型の気相チャンネルを示す。このチャンネル(L 80 mm, H 1.5 mm, W 4.0 mm)の底面の長さ 60 mm 部分にリモナイトや内装壁材といった吸着素

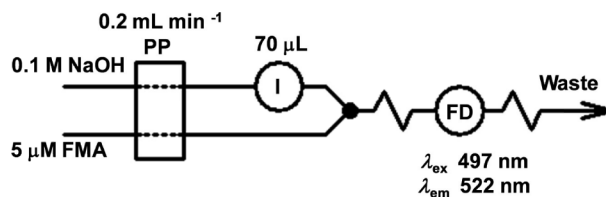


Fig. 2 Flow diagram of the flow injection analysis system used for measurement of sulfide absorbed in the impinger

PP: Peristaltic pump; I: six port valve for sample injection with $70\text{-}\mu\text{L}$ sample loop; FD: fluorescence detector.

材が設置できるようになっている。紛体試料の場合、厚み 0.5 mm の試料設置チャンネル板 SCP を設け、リモナイトペレットの表面をスパチュラで削り取ってチャンネルの底に 0.5 mm の厚みで敷き詰めた。リモナイトペレットを切断し、ペレット中心部についても同様の操作を行った。壁紙などシート状の試料の場合は SCP を用いず底板と気相チャンネル板の間に試料シートを挟んで固定した。気相チャンネル板 GCP は長さ 80 mm, 幅 4.0 mm, 厚さ 1.5 mm の形状が切り抜いてあり、上板に設けた二つの接続口を通じて吸着剤上面を通過する通気チャンネルとなる。そこへ 1 ppmv の H_2S を $50 \sim 400 \text{ mL min}^{-1}$ の任意の一定流量でチャンネルに通気した。チャンネルへの導入ガス流量はマスフローコントローラー SEC-B40 (フルスケール air 500 mL min^{-1} , 堀場エステック製)で制御し、このとき吸着剤評価チャンネルデバイスで捕集されずに通過した H_2S ガスを以下のように測定した。すなわち、デバイス直後にインピンジャーを設け、ここに吸収溶液 20 mL を設置し、デバイスからの試料空気を全量通気した。通気時間は H_2S 試料空気流量によって異なるが、どの流量においても通気全量を 2.5 L とした。

2.3 非吸着硫化水素ガスの分析

吸着デバイスで吸着されずに排出され、上記のインピンジャーで吸収された H_2S は、吸収液全量を 25 mL にメスアップした後、Fig. 2 に示すフローインジェクション分析(FIA)にて測定した。ここで、キャリア溶液は 0.1 M NaOH 溶液、試薬溶液は先に述べた $5 \mu\text{M}$ FMA 溶液である。各溶液をファーマド®チューブ ($1.0 \text{ mm i.d.} \times 3.0 \text{ mm o.d.}$) の付いた 3 連ペリスタポンプ RP-01 (小川商会製)でそれぞれ 0.2 mL min^{-1} (at 10 rpm) に制御し、 H_2S 吸収試料溶液 $70 \mu\text{L}$ をキャリア溶液に注入した。硫化物と反応して得られる FMA の蛍光消光²¹⁾を蛍光検出器 FP-6200 (日本分光製, $15 \mu\text{L}$ フロースルー型セル付)にて検出した。蛍光検出の励起波長は 497 nm , 蛍光波長は 522 nm とした。また、吸着チャンネルデバイスを通さず、直接 H_2S ガスをインピンジャーに導入し同様に測定して得たピークをデバイス通期前のシグナルとした。このようにして得られた FIA

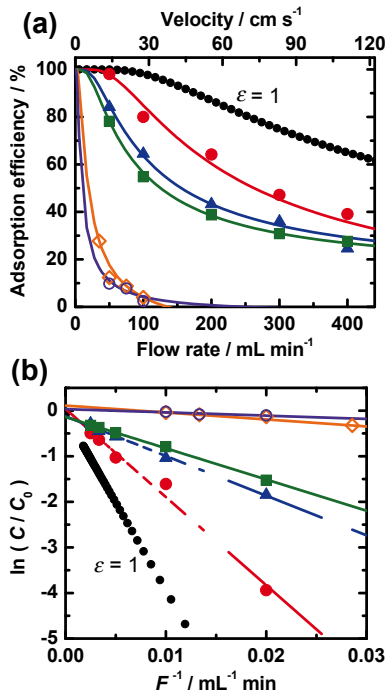


Fig. 3 Removal efficiencies of the adsorbents placed in the channel against air flow rate (a) and log scale plots for the same data (b)

Black solid circles (●) are simulated for the perfect sink ($\epsilon = 1$); (●) fresh limonite; (▲) limonite used for desulfurization (inside); (■) same but surface; (◇) active carbon; (○) wall paper woven with *Rush*.

ピークからチャンネルデバイス通気前と通気後の比を求め除去率を算出した。

2.4 リモナイトの硫黄含有量の定量と表面分析

種々の脱硫使用済みリモナイトに含まれる硫黄の量は以下のように求めた。試験管に約 0.2 g の精秤したリモナイト試料を入れ、0.1 M NaOH 4 mL と 0.03 % H₂O₂ 1 mL を加えて硫化物を一晚抽出し、硫酸イオンに変換した。得られた硫酸イオンを 100 倍に希釈したのちイオンクロマトグラフィー²¹⁾を用いて測定し、リモナイトに吸着した硫黄量を算出した。

脱硫前後によるリモナイト表面の変化を知るために、表面観察も行った。H₂S 通気前後のリモナイトにそれぞれ金をスパッタし走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-5600, 日本電子製) - エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX, Link ISIS システム, Oxford 製) や電子線マイクロアナライザー (EPMA, EPMA-1720H, 島津製作所製) で表面状態を分析した。

3 結果と考察

3.1 動的過程におけるガス吸着

流体から特定物質を除去する場合の物質移動モデルは、熱移動と同じように取り扱うことができる。チャンネル内に

ガスを導入し、その壁がある物質に対して完全なシンクとして働くと、壁面でのガス濃度は 0 となり、チャンネル内の垂直方向で濃度分布が生じる。この濃度勾配によって物質移動が生じ、目的のガス分子は次々と壁面へ取り込まれていく。Gormley²²⁾ と Gormley と Kennedy²³⁾ は、それぞれ直方型と円筒型のデニューダーについてガスの捕集に関する数値解法を示した。長さ L (cm) の捕集デバイスに試料ガスを流量 F (mL min⁻¹) で導入した場合、拡散係数 D (cm² s⁻¹) を持つ物質の捕捉率 f は一般的に式 (1) によって表される。

$$f = 1 - A \exp(-BLD/F) \quad (1)$$

A, B は実験的に求められる定数であり、様々な構造のデニューダーについて求められている²⁴⁾。Lundberg²⁵⁾ らは、捕捉率の数値解法を提唱したが、当グループとテキサス工科大・テキサス大アーリントン校のグループは、二重管 (annular) 型²⁶⁾、平型 (narrow rectangular) チャンネル²⁰⁾ におけるガス捕集に関する表計算ソフトをそれぞれ開発し、supporting information として公開している。平型チャンネルの表計算ソフト PlanarDenuderEfficiencyCalculator.xls²⁰⁾ によって、チャンネルの各寸法、媒体中の目的成分の拡散係数、流量範囲を入力すると流量に対する捕捉率 f の曲線が得られる。今回は有害ガスを吸着によって取り除くことを目的としているので、捕捉率 f は「吸着率 f 」として取り扱うことができる。本研究で用いた吸着試験チャンネルについて、本表計算で求めた流量に対する吸着率を示した例が Fig. 3a における黒丸のプロット ($\epsilon = 1$) である。低流量域ではほぼ完全に除去されているが、100 mL min⁻¹ 程度から流量とともに徐々に吸着率が低下し、400 mL min⁻¹ で 65 % になった。このときの Reynolds 数は 108 であり本シミュレーション全域で層流として取り扱える。本プロットに対してカーブフィッティングを行い、次式を得た。

$$f = 1 - 0.914 \exp(-2.18LWD/FH) \quad (2)$$

ここで、 D は空気中の H₂S の拡散係数で 0.184 cm² s⁻¹ (at 25 °C, 1 atm) を用いた。 L, W, H はチャンネルの長さ、幅、高さで、それぞれ 6 cm, 0.4 cm, 0.15 cm である。 F はチャンネルへ導入するガス流量 (mL min⁻¹) を示す。この定式化によりガス流量-吸着率曲線を容易に扱えるようになった。しかしこのシミュレーションでは、チャンネルの底面が H₂S の完全なシンクとして働くとは仮定している。すなわち、気固界面における H₂S 濃度を 0 と仮定して物質移動を計算している。ところが実際の吸着剤は完全なシンクとして働くとは限らない。そこで実際にリモナイトをチャンネルの底面に設置して吸着率を調べた。本デバイスを通さず直

Table 1 Sink efficiencies (ϵ) obtained for several adsorbents

Adsorbent	ϵ	R^2
Fresh limonite	0.50	0.9866
Limonite used for desulfurization (inside)	0.23	0.9958
Limonite used for desulfurization (surface)	0.18	0.9986
Active carbon	0.040	0.9999
Wall paper woven with Rush fibers	0.019	0.8162
Wall paper cloth made of polyvinyl chloride	0.021	0.9836

Correlation efficiencies R^2 were obtained from log scale plot (Fig. 3b).

接インピンジャーに捕集したときの硫化物濃度を C_0 , 捕集チャンネルデバイスを通したときを C とした場合以下の式で吸着率が求まる.

$$1 - f = C/C_0 \quad (3)$$

このように実験から得られた吸着率 f は, 実験を行った全流量域で, Fig. 3a のシミュレーション結果よりも低い値となった. 特に 100 mL min^{-1} 以上で顕著であった. これは吸着剤表面のシンク特性が完全でないためと考えられる. そこで補正項として式(2)の \exp 項内にシンク効率 ϵ ($0 < \epsilon < 1$)²¹⁾²⁴⁾ を設けた式(4)を得た.

$$f = 1 - 0.914 \exp(-2.18 \epsilon LWD/FH) \quad (4)$$

シンク効率 ϵ は素材の吸着特性を示す値で, 吸着剤表面が完全なシンクとして機能する場合 1, 全くガス吸着を行わない場合 0 とする定数である. $0 \sim 1$ の途中の値は吸着確率を表すものではないが, シンク効率 ϵ の大小により吸着剤としての性能を知る指標になると考えられる. すなわちシンク効率 ϵ をもとに素材の吸着特性の数値化が可能ではないかと考え本実験をすすめた. 従来の吸着剤の動的評価では, カラムや充填された吸着剤の形状や寸法, 導入するガスの流量によって除去率や破過量が異なり, 数種の素材の比較を行うには全く同じ条件で評価する必要がある. これに対し, シンク効率はフラットな吸着剤面での吸着能を示す流量や充填剤の形状とは無関係のパラメーターである. そこで, リモナイトなど各種吸着剤について同様の実験を行い, それらの結果も合わせて Fig. 3a に示す. 得られた各プロットに対して式(4)をフィッティングさせ各吸着試料に対するシンク効率 ϵ を求めた. なお, 実際のシンク効率 ϵ の算出は, 式(4)を式(5)のように変形し, Fig. 3b のプロットとその直線近似式から得た.

$$\ln(1 - f) = \ln C/C_0 = (-2.18 \epsilon LWD/FH) - 0.0899 \quad (5)$$

3・2 種々の吸着剤に対するシンク効率

以上のようにして求めた種々の吸着剤に対するシンク効率 ϵ を Table 1 にまとめた. 右端の欄には Fig. 3b の直線に対する相関係数 R^2 を示している. R^2 は各種リモナイトで $0.9866 \sim 0.9986$, 活性炭で 0.9999 と, 比較的良好な相関を示し, 吸着性の良い素材に対しては有効に ϵ を導出できた. リモナイトについては脱硫用のペレットを試験したが, 実際の脱硫塔に設置して2か月間使用したものと未使用のものを比較した. アルカリ溶液表面は H_2S に対しほぼ完全なシンク ($\epsilon = 1$) となる²⁰⁾のに対し, 脱硫に使用する前でもリモナイトは完全なシンクとはならず ϵ は 0.50 であった. アルカリ性溶液の場合, H_2S は溶液への溶解とプロトン解離によって吸収が進行するが, リモナイトの場合気固接触面で反応して FeS や S となって吸着する²⁷⁾. 溶解・解離反応に比較すると気固界面反応が遅いのが要因であると考えられる. また, リモナイトを脱硫に使用すると ϵ はさらに半分に減少した. これは H_2S がリモナイトに吸着し, 吸着特性が低下したことを示している. また同じ脱硫使用後のリモナイトについて, ペレット内部 ($\epsilon = 0.23$) と表面部分 ($\epsilon = 0.18$) の両方で近い ϵ の値を示した. このことから, 多孔質なリモナイトは表面部分だけでなく, 内部までガス吸着を行っていることがうかがえる. 活性炭では $\epsilon = 0.040$ とリモナイトに比べ低い値を示した. これは先に述べた通りリモナイトが H_2S を化学的に吸着しているのに対し, 活性炭は物理的に吸着しているためと考えられる. このように活性炭表面の特性はリモナイト表面に劣るが, 粒状・粉状の活性炭をカラムに充填した場合大きな総表面積を得て除去装置として良好な特性が得られる. 壁紙材もわずかながら H_2S の吸着がみられたが, イグサ製壁紙 ($\epsilon = 0.019$) と通常のビニルクロス製壁紙 ($\epsilon = 0.021$) との有意な差は見られなかった.

リモナイトは脱硫塔内の位置やガスの通り具合によって H_2S ガスとの接触状態が異なる. そこでいくつかのリモナイト試料についてシンク効率を求め, リモナイト試料に含まれる硫黄量も実験で述べたように測定した. リモナイトの硫黄含量とシンク効率 ϵ との関係 Fig. 4 に示す. シンク効率 ϵ は硫黄含有量の増加に応じて減少する傾向を示しており, 硫黄の吸着に伴って吸着特性が低下していることがわかる. また, H_2S 通気前のリモナイトにおいても硫黄含量は 5% 程度あり, 本来のリモナイトの値 ($0.024 \sim 0.1\%$)¹⁴⁾¹⁷⁾ より高い. これは今回試験したリモナイトは, 脱硫に使用後アルカリで処理してリサイクルしたものであったためと考えられる.

3・3 脱硫リモナイトの表面観察

以上のように素材の吸着特性をシンク効率として一元的に表わすことができるようになった. 吸着特性を左右して

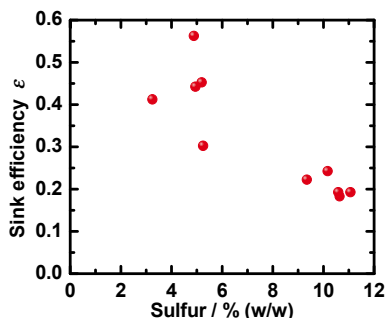
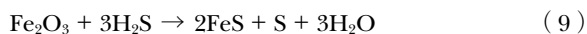


Fig. 4 Sink efficiency against sulfur content in limonite

いる要因については、種々のファクターが考えられるが、ミクロ的視点でリモナイトの表面観察を行った。H₂S 通気前のリモナイトは 1 μm オーダーの凹凸が顕著に見られたが、通気後のリモナイトは Fig. 5 の中央に見られるような平滑な結晶が生成していた。この結晶付近を EDX で調べると硫黄が結晶成長していることが示唆された (Fig. 5)。本試料では、リモナイトに様に硫黄が吸着したのではなく局在的に存在していた。ただ、すべての脱硫後のリモナイトがこのような硫黄の分布を示したわけではなく結晶の見られないものも多くあった。この違いは条件によって様々な反応がリモナイト表面で起こっていることが考えられる。リモナイトの主成分は α-FeOOH や γ-FeOOH であり H₂S と以下のような反応をするといわれている²⁷⁾。



生成した FeS は酸素に触れると Fe₂O₃ になりさらに H₂S と反応する¹⁰⁾¹³⁾。



硫黄元素が局在的に存在する場合とそうでない場合の 2 種類があるのは空気の混入のあるなしの影響を受けたためかもしれない。ここで提唱した評価パラメーター「シンク効率」は吸着素材をマクロ的に表すものであるが、ミクロな視点での評価も現象の解明に必要である。

4 結 言

吸着素材の動的特性を示すシンク効率 ε による評価を提唱した。本パラメーターは 0~1 の値をとり、その大小で吸着性能を表すことができる。吸着カラムを動的に評価する場合ガス流量によって吸着率が異なる欠点があったが、本研究で提案するチャンネルを用いた試験によって求めるシンク効率 ε の場合は、流量による影響を受けず吸着素材の

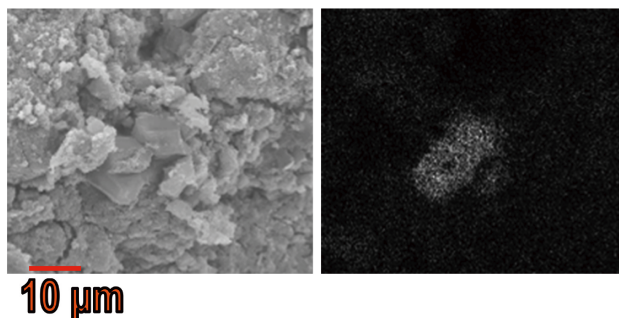


Fig. 5 SEM image of limonite after used for desulfurization (left) and mapping image of sulfur by EDX (right)

性能を数値で表すことができる。また、ある流量値での吸着率が判明し、その吸着率をある値まで上げたい場合も、シンク効率を含んだ理論式やグラフから容易に適正な流量値が求まり、流量を適正に設定して吸着率を確保することができる。このように、本手法はシンク効率 ε として素材の特性を数値化できるだけでなく、吸着剤の使用条件の最適化や吸着カラムの設計などに生かすことができる有用な手法である。現在、ペレット状のリモナイトを充填した従来型のカラムではなく、多数の細管が集合したハニカム構造の吸着剤を開発評価中であり、このような構造のガス吸着装置に対して有用なパラメーターとして期待している。ただし、シンク効率は吸着剤表面に達したガス分子の吸着確率を示すわけではなく、あくまでも Gormley-Kennedy 式のような近似式を補正するパラメーターである。また、本研究では直方体型のチャンネルの一面のみに吸着素材を配置して測定を行ったが、このチャンネルの形状や寸法が変われば同じ素材でも異なる値を示す。従って、より実用的で絶対的な評価パラメーターができれば理想的であり、今後の検討事項である。

謝 辞

本研究で使ったりモナイトは株式会社日本リモナイトより提供されたものであり、ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) E. Monteiro, V. Mantha, A. Rouboa: *Renewable Energy*, **36**, 627 (2011).
- 2) L. V.-A. Truong, N. Abatzoglou: *Biomass Bioenergy*, **29**, 142 (2005).
- 3) T. L. Guidotti: *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **66**, 153 (1994).
- 4) P. Dhage, A. Samokhvalov, D. Repala, E. C. Duin, M. Bowman, B. J. Tatarchuk: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 8388 (2010).
- 5) R. B. Slimane, J. Abbasian: *Fuel Process. Technol.*, **70**, 97 (2001).
- 6) J. B. Chung, J. S. Chung: *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 1515 (2005).

- 7) D. J. L. Hasler, L. K. Doraiswamy, T. D. Wheelock : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 2644 (2003).
- 8) W. Feng, S. Kwon, E. Borguet, R. Vidic : *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9744 (2005).
- 9) X. Wang, X. Ma, L. Sun, C. Song : *Green Chem.*, **9**, 695 (2007).
- 10) A. Davydov, K. T. Chuang, A. R. Sanger : *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4745 (1998).
- 11) X. Ren, L. Chang, F. Li, K. Xie : *Fuel*, **89**, 883 (2010).
- 12) M. M. Husein, L. Patruyo, P. P. Almao, N. N. Nassar : *J. Colloid Interface Sci.*, **342**, 253 (2010).
- 13) X. Wang, J. Jia, L. Zhao, T. Sun : *Water Air Soil Pollut*, **193**, 247 (2008).
- 14) Y. Iguchi, Y. Itoh : *ISIJ Int.*, **44**, 250 (2004).
- 15) N. Tsubouchi, H. Hashimoto, Y. Ohtsuka : *Catal. Lett.*, **105**, 203 (2005).
- 16) N. Tsubouchi, H. Hashimoto, Y. Ohtsuka : *Powder Technol.*, **180**, 184 (2008).
- 17) L. Li, K. Morishita, T. Takarada : *Fuel*, **86**, 1570 (2007).
- 18) G. Magnacca, C. Morterra : *Langmuir*, **21**, 3933 (2005).
- 19) B. C. Singer, K. L. Revzan, T. Hotchi, A. T. Hodgson, N. J. Brown : *Atoms. Environ.*, **38**, 2483 (2004).
- 20) K. Toda, T. Koga, T. Tanaka, S. Ohira, J. M. Berg, P. K. Dasgupta : *Talanta*, **82**, 1870 (2010).
- 21) S. Ohira, K. Toda : *J. Chromatogr. A*, **1121**, 280 (2006).
- 22) P. G. Gormley : *Proc. Roy. Ir. Acad.*, **A 45**, 59 (1938).
- 23) P. G. Gormley, M. Kennedy : *Proc. Roy. Ir. Acad.*, **A 52**, 163 (1949).
- 24) K. Toda : *Anal. Sci.*, **20**, 19 (2004).
- 25) R. E. Lundberg, W. C. Reynolds, W. M. Kays, NASA Technical Note D-1972, (1963) National Aeronautics and Space Administration : Washington D.C.
- 26) J. M. Berg, D. L. James, C. F. Berg, K. Toda, P. K. Dasgupta : *Anal. Chim. Acta*, **644**, 56 (2010).
- 27) R. Walker, A. D. Steele, D. T. B. Morgan : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3662 (1997).

Dynamic Evaluation on Hydrogen Sulfide Adsorption Properties of
Solid Adsorbents Using Their ‘Sink Efficiencies’
– in Case of Desulfurization by Limonite –

Toshinori TANAKA¹, Tomoko KOGA¹, Hiroaki CHIKUSHI^{1,2}, Shin-Ichi OHIRA¹,
Asako HASEGAWA³ and Kei TODA¹

¹ Department of Chemistry, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555

² Institute of Environmental Analysis, Nodaichi-Denshi Co., 335, Yoyasu, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-0823

³ Department of Architecture and Building Engineering, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555

(Received 17 March 2011, Accepted 13 June 2011)

In this paper, a novel method is proposed to evaluate the performance of adsorbent material. “Sink efficiency” is used as a parameter to express the performance of an adsorbent placed in a gas flow channel. The sink efficiency varies from 0 (completely inert to the gas) to 1 (perfect sink). Different from conventional dynamic evaluation, the sink efficiency is a parameter that does not depend on the gas flow rate and can be easily obtained from the relationship between the removal efficiency and the gas flow rate, and from a simulation spreadsheet proposed before. The removal efficiency at various flow rate can be obtained from the sink efficiency, and it is valuable to design the removal column device. This method was applied to the removal of hydrogen sulfide by limonite, active carbon and gas adsorptive wall papers. Hydrogen sulfide was flowed through a channel, in which limonite was placed, and passed hydrogen sulfide was absorbed in an alkaline solution to be measured as un-adsorbed gas by flow injection analysis. Sink efficiencies were obtained from a plot of the removal efficiencies against the gas flow rate and the simulation program. According to the experiments, it was found that the limonite surface did not work as a perfect, sink and the sink efficiency decreased after use for the removal of hydrogen sulfide in a biogas generation plant. The performance of gas adsorbing is also discussed from the view point of micro-scale characteristics.

Keywords : dynamic evaluation of gas adsorption ; sink efficiency ; removal of hydrogen sulfide ; limonite ; flow injection analysis of sulfide.