

(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2005-68337
(P2005-68337A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 L 3/10	C 1 0 L 3/00	4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/06	B 0 1 J 20/06	4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/04	B 0 1 J 20/06	B
B 0 1 J 21/06	B 0 1 J 21/04	M
B 0 1 J 23/42	B 0 1 J 21/06	M
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-302131 (P2003-302131)	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成15年8月26日 (2003.8.26)	(72) 発明者	絹川 謙作 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72) 発明者	溝淵 学 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		Fターム(参考)	4G066 AA02B AA18B AA61B BA42 CA22 CA24 DA04 4G069 AA02 AA03 BA01A BA01B BA04A BA04B BA05A BA05B BB02A BB02B BB05A BB05B BC16A BC16B BC75B CC02 EA02Y EA04Y

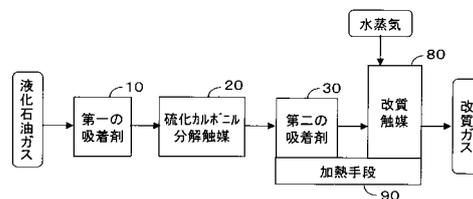
(54) 【発明の名称】 液化石油ガスの脱硫装置及び硫化カルボニル分解触媒

(57) 【要約】

【課題】 液化石油ガスから硫黄成分を除去する液化石油ガスの脱硫装置であって、硫黄成分を効率良く除去することができる液化石油ガスの脱硫装置を提供する。

【解決手段】 硫化カルボニルの吸着能と比較して液化石油ガス中に含まれる硫化カルボニル以外の硫黄成分の吸着能が高い第一の吸着剤10と、その第一の吸着剤10で硫黄成分を吸着除去した液化石油ガスと接触してそのガス中の硫化カルボニルを硫化水素に分解する硫化カルボニル分解触媒20と、その硫化カルボニルを分解して生成した硫黄成分を吸着除去する第二の吸着剤30とを備える。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液化石油ガスから硫黄成分を除去する液化石油ガスの脱硫装置であって、硫化カルボニルの吸着能と比較して液化石油ガス中に含まれる硫化カルボニル以外の硫黄成分の吸着能が高い第一の吸着剤と、その第一の吸着剤で硫黄成分を吸着除去した液化石油ガスと接触してそのガス中の硫化カルボニルを硫化水素に分解する硫化カルボニル分解触媒と、その硫化カルボニルを分解して生成した硫黄成分を吸着除去する第二の吸着剤とを備えることを特徴とする液化石油ガスの脱硫装置。

【請求項 2】

硫化カルボニル分解触媒が、 - アルミナ、 - アルミナ、水酸化アルミニウム、ジルコニア、チタニアから選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物または金属水酸化物を含有すること特徴とする請求項 1 記載の液化石油ガスの脱硫装置。 10

【請求項 3】

第一の吸着剤が、ゼオライト系吸着剤を含有すること特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の液化石油ガスの脱硫装置。

【請求項 4】

第二の吸着剤が、酸化亜鉛系吸着剤または銅 / 酸化亜鉛系吸着剤を含有すること特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の液化石油ガスの脱硫装置。

【請求項 5】

金属酸化物または金属水酸化物を含有することを特徴とする液化石油ガス中の硫化カルボニルを硫化水素に分解する硫化カルボニル分解触媒。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液化石油ガスから、硫黄成分を除去する脱硫装置、及びそれに用いる硫化カルボニル分解触媒に関するものである。

【背景技術】

【0002】

燃料と水蒸気とを改質触媒に接触させて改質反応させ、水素を主成分とする改質ガスを生成する改質装置は、燃料電池発電システムにおいて燃料水素の供給源として利用されているが、燃料に含有されている硫黄成分が改質装置へ導入されると、改質触媒の性能劣化が起こるため、燃料から硫黄成分を除去する脱硫操作が重要となる。 30

【0003】

燃料中の硫黄成分を除去する脱硫方法としては、コバルト - モリブデン、ニッケル - モリブデン系触媒等による水添反応と酸化亜鉛系触媒による硫化水素ガスの吸着除去反応からなる水添脱硫方法が、100 ~ 500 kWクラスの比較的大型の燃料電池発電システムで実用化されている（例えば、特許文献 1 参照。）。 40

【0004】

近年、家庭用コージェネレーションシステムや携帯型発電機等に用いるための、1 ~ 3 kWクラスの比較的小型の燃料電池発電システムが検討されている。この小型の燃料電池発電システムに用いる脱硫方法としては、ゼオライト系脱硫吸着剤等の吸着剤を用いた脱硫方法が検討されている（例えば、特許文献 2 参照。）。この脱硫方法は、常温で使用でき、簡便で、コンパクトであるという特徴を有している。

【0005】

改質反応に用いる燃料としては、プロパンやブタン等の液化石油ガスを用いる場合があるが、これらの液化石油ガスには、その精製過程で生成される硫化カルボニル（COS）が、硫黄成分の一つとして混入している。ところが、ゼオライト系脱硫吸着剤等の吸着剤は、硫黄や硫化水素等の硫黄成分には高い吸着能を有しているが、硫化カルボニルに対しては、他の硫黄成分に比べ、低い吸着能しか有していない。

【0006】

そのため、液化石油ガスから硫黄成分を除去する脱硫方法として、ゼオライト系脱硫吸着剤等の吸着剤で吸着除去する脱硫方法を用いると、必要な脱硫吸着剤の量が多くなり、脱硫装置の大きさが大きくなるという問題や、脱硫吸着剤の量が少ないと硫化カルボニルが通過してしまう場合があり、改質触媒の性能劣化が起こりやすいという問題があった。また、上記の酸化亜鉛系触媒による硫化水素ガスの吸着除去については、硫化水素に対する吸着性能は優れるが、その他の硫黄成分については、低い吸着能しか有しておらず、この方法を用いた場合も、脱硫装置の大きさが大きくなるという問題や、改質触媒の性能劣化が起こりやすいという問題があった。

【特許文献1】特開昭56-079183公報

【特許文献2】特開平10-237473公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本願発明は、上記背景技術に鑑みて発明されたものであり、その課題は、液化石油ガスから硫黄成分を除去する液化石油ガスの脱硫装置であって、硫黄成分を効率良く除去することができる脱硫装置を提供することを目的とするものである。また、液化石油ガス中の硫黄成分を効率良く除去するのに有用な、硫化カルボニル分解触媒を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

20

上記課題を解決するために、本願発明は、液化石油ガスから硫黄成分を除去する液化石油ガスの脱硫装置であって、硫化カルボニルの吸着能と比較して液化石油ガス中に含まれる硫化カルボニル以外の硫黄成分の吸着能が高い第一の吸着剤と、その第一の吸着剤で硫黄成分を吸着除去した液化石油ガスと接触してそのガス中の硫化カルボニルを硫化水素に分解する硫化カルボニル分解触媒と、その硫化カルボニルを分解して生成した硫黄成分を吸着除去する第二の吸着剤とを備えるものである。

【0009】

また、液化石油ガス中の硫化カルボニルを硫化水素に分解する硫化カルボニル分解触媒であって、金属酸化物または金属水酸化物を含有するものである。

【発明の効果】

30

【0010】

本願発明の液化石油ガスの脱硫装置においては、第一の吸着剤で吸着した後のガスを、硫化カルボニル分解触媒に接触させて硫化カルボニルを硫化水素に変えることにより、第二の吸着剤に対する吸着能がより高い硫黄成分に変えて吸着させることができ、硫化カルボニルを分解しない場合に比べ、第一の吸着剤を過剰に大きくしなくても、硫黄成分を効率良く除去することが可能になる。

【0011】

また、本願発明の硫化カルボニル分解触媒は、金属酸化物または金属水酸化物を含有するため、液化石油ガス中の硫黄成分を効率良く除去するのに有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0012】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の第一の実施形態を模式的に示したブロック図である。本発明に係る液化石油ガスの脱硫装置の第一の実施形態は、図1に示すように、硫化カルボニルの吸着能と比較して液化石油ガス中に含まれる硫化カルボニル以外の硫黄成分の吸着能が高い第一の吸着剤10と、その第一の吸着剤10で硫黄成分を吸着除去した液化石油ガスと接触してそのガス中の硫化カルボニルを硫化水素に分解する硫化カルボニル分解触媒20と、その硫化カルボニルを分解して生成した硫黄成分を吸着除去する第二の吸着剤30とを備える、液化石油ガスから硫黄成分を吸着除去する液化石油ガスの脱硫装置である。そしてこの脱硫装置は、この脱硫装置で硫黄成分を除去した液化石油ガスと水蒸気とを改質反応して水素を主成分とする改質ガスを

50

生成する改質触媒 80 と、この改質触媒 80 を反応に適した温度に加熱する加熱手段 90 を備えた改質装置と接続して設けられている。

【0013】

そして、第一の吸着剤 10、硫化カルボニル分解触媒 20、第二の吸着剤 30 および改質触媒 80 は、それぞれ反応管に充填され、その間が配管で接続されている。そして、第一の吸着剤 10 を充填した反応管の入り口側（硫化カルボニル分解触媒 20 が充填された反応管と接続する側と反対側）には、プロパンやブタン等の液化石油ガスが供給されるように形成され、第二の吸着剤 30 を充填した反応管の出口側（硫化カルボニル分解触媒 20 が充填された反応管と接続する側と反対側）には、改質触媒 80 が収納された反応管が接続されている。

10

【0014】

第一の吸着剤 10 は、硫化カルボニルの吸着能と比較して液化石油ガス中に含まれる硫化カルボニル以外の硫黄成分の吸着能が高いものであり、硫化水素や硫化メチル等の硫化カルボニル以外の硫黄成分はほとんど吸着除去できるが、硫化カルボニルについては少ししか吸着除去できず、多くの硫化カルボニルは通過してしまう吸着剤である。この第一の吸着剤 10 としては、ゼオライト系脱硫吸着剤、酸化亜鉛系脱硫吸着剤等、一般の脱硫に使用する吸着剤を用いることができるが、その中でも、ゼオライト系脱硫吸着剤が、常温で使用できるので好ましい。

【0015】

この第一の吸着剤 10 の吸着条件は、硫化カルボニルの吸着を考慮する必要がないため、硫化カルボニル以外の硫黄成分を効率良く吸着除去できる条件を設定することができ、第一の吸着剤 10 を過剰に大きくしなくても、硫化カルボニル以外の硫黄成分を効率良く吸着することが可能となる。

20

【0016】

硫化カルボニル分解触媒 20 は、第一の吸着剤 10 で硫黄成分を吸着除去した液化石油ガスと接触してそのガス中の硫化カルボニルを硫化水素に分解するものであり、その反応は、硫化カルボニル分解触媒 20 が充填された反応管を通過する際、液化石油ガス中に不純物として数 ppm 程度含まれる水または硫化カルボニル分解触媒 20 に吸着された水と硫化カルボニルは、下記式 (1) で示される分解反応を起こし、硫化水素と二酸化炭素に分解するものと推定される（ただし、詳細な反応については、明確ではない）。

30

【0017】



この硫化カルボニル分解触媒 20 としては、金属酸化物または金属水酸化物を含有するものが使用でき、特に、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、水酸化アルミニウム、ジルコニア、チタニアから選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物または金属水酸化物を含有する触媒であると、硫化カルボニルを硫化水素に分解する効率が優れるため、比較的少ない量の触媒で硫化カルボニルを分解することができ好ましい。なお、 γ -アルミナまたは δ -アルミナを含有する触媒であると、特に少ない量の触媒で硫化カルボニルを分解することができ好ましい。また、この金属酸化物または金属水酸化物の表面に、白金等の貴金属が担持されていると、硫化カルボニルを硫化水素に分解する効率が高まり好ましい。

40

【0018】

そして、この硫化カルボニル分解触媒 20 で硫化カルボニルを分解して生成した硫黄成分である硫化水素を、第二の吸着剤 30 で吸着除去する。この第二の吸着剤 30 としては、酸化亜鉛系吸着剤、銅 / 酸化亜鉛系吸着剤、ゼオライト系吸着剤等、一般の脱硫に使用する吸着剤を用いることができるが、その中でも、酸化亜鉛系吸着剤または銅 / 酸化亜鉛系吸着剤が、単位重量当たりの硫化水素の吸着性能が優れるため、脱硫装置を比較的小型化でき好ましい。

【0019】

硫化カルボニルを分解する際の硫化カルボニル分解触媒 20 の温度は、20 ~ 350 にするのが好ましい。触媒 20 の温度が、20 より低くなると、硫化カルボニルの分

50

解反応の反応速度が遅くなる傾向にあり、350 を超えると、液化石油ガス中の炭化水素が熱分解を起こす傾向にある。

【0020】

改質触媒80は、第二の吸着剤30により硫黄成分を除去された液化石油ガスと水蒸気とを改質反応して水素を主成分とする改質ガスを生成するものであり、金属酸化物の担体にRuやNi等を担持した触媒が例示できる。なお改質装置には、この改質触媒80を反応に適した温度に加熱するために、加熱手段90を備えるが、第二の吸着剤30として酸化亜鉛系吸着剤または銅/酸化亜鉛系吸着剤を用いる場合には、加熱手段90で発生した熱を、第二の吸着剤30にも伝熱するように形成し、吸着に適した温度に加熱するよう形成しておく、脱硫装置を特に小型化でき好ましい。

10

【0021】

第一の吸着剤10は、硫黄成分のうち、硫黄や硫化水素に対する吸着能は大きい、硫化カルボニルに対する吸着能は、他の硫黄成分に比べ小さい。そこで、本発明では、第一の吸着剤10の量を比較的少なくし、硫化カルボニルはほとんど吸着されないが、硫化カルボニル以外の硫黄成分は、ほとんど吸着されるような量とする。そして、この第一の吸着剤10で吸着した後のガスを、硫化カルボニル分解触媒20に接触させて硫化カルボニルを硫化水素に変えることにより、第二の吸着剤30に対する吸着能がより高い硫黄成分に変えて吸着させることができ、硫化カルボニルを分解しない場合に比べ、第一の吸着剤10を過剰に大きくしなくても、硫黄成分を効率良く除去することが可能になる。

【実施例】

20

【0022】

次に本発明を、第一の吸着剤を備えずに形成した脱硫能力評価用の脱硫装置と、第一の吸着剤を備えて形成した本発明に係る脱硫装置によって説明する。

【0023】

(参考例1)

硫化カルボニル分解触媒20として、ステンレス製の反応管の中に、球状 - アルミナ [住友化学工業(株)製「KHA-24」]を1.0g充填し、また、第二の吸着剤30として、ステンレス製の反応管の中に、酸化亜鉛系脱硫吸着剤[ズードケミー社製]を10g充填したものをを用いた。そして、硫化カルボニル分解触媒20と第二の吸着剤30の間を配管で接続すると共に、硫化カルボニル分解触媒20を充填した反応管の入り口側(第二の吸着剤30が充填された反応管と接続する側と反対側)には、供給管を接続し、第二の吸着剤30を充填した反応管の出口側(硫化カルボニル分解触媒20が充填された反応管と接続する側と反対側)には、改質触媒80に液化石油ガスを供給する排出管を接続して第一の吸着剤の無い脱硫装置を作製した。

30

【0024】

次いで、この脱硫装置の供給管から、JIS-K-2240の1種1号に相当する液化石油ガス(プロパン:80mol%以上、硫化カルボニル:3ppm、その他の硫黄成分:1ppm)を、50cc/minの流量で供給した。ここで、硫化カルボニル分解触媒20の反応管の温度は室温とし、第二の吸着剤30の反応管の温度は300に制御して供給した。

40

【0025】

次いで、液化石油ガスを100時間供給した後、排出管から排出される液化石油ガス中の硫化カルボニルの濃度をSCD(硫黄化学発光検出器)方式のガスクロマトグラフで測定し、供給管に供給する液化石油ガス中の濃度と、排出管から排出される液化石油ガス中の濃度の比から、硫化カルボニル除去率を求め、表1に示した。

【0026】

(参考例2)

硫化カルボニル分解触媒20として、ステンレス製の反応管の中に、球状 - アルミナ [ズードケミー社製「FCS-4」]を1.0g充填したものをを用いたこと以外は、参考例1と同様の条件の脱硫装置を作製し、参考例1と同様の条件で試験を行い、硫化カルボ

50

ニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 2 7 】

(参考例 3)

硫化カルボニル分解触媒 2 0 として、ステンレス製の反応管の中に、水酸化ジルコニウム [ナカライテスク社製] を 5 0 0 で焼成すると共に、圧縮成形した後粉碎して製造したジルコニアを 1 . 0 g 充填したものをを用いたこと以外は、参考例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、参考例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 2 8 】

(参考例 4)

硫化カルボニル分解触媒 2 0 として、ステンレス製の反応管の中に、ルチル型チタニア [石原産業社製「 T T O - 5 5 (N) 」] を圧縮成形した後粉碎して製造したチタニアを 1 . 0 g 充填したものをを用いたこと以外は、参考例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、参考例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 2 9 】

(参考例 5)

硫化カルボニル分解触媒 2 0 として、ステンレス製の反応管の中に、水酸化アルミニウムを圧縮成形した後粉碎して製造した水酸化アルミニウムを 1 . 0 g 充填したものをを用いたこと以外は、参考例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、参考例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 3 0 】

(参考例 6)

硫化カルボニル分解触媒 2 0 として、ステンレス製の反応管の中に、球状 - アルミナ [住友化学工業 (株) 製「 K H A - 2 4 」] を粉碎したものに白金 [田中貴金属工業 (株) 製「 P t a q 」] を 0 . 9 重量 % 担持すると共に、圧縮成形した後粉碎して製造した白金担持アルミナを 1 . 0 g 充填したものをを用いたこと以外は、参考例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、参考例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 3 1 】

(実施例 1)

第一の吸着剤 1 0 として、ステンレス製の反応管の中に、ゼオライト系脱硫吸着剤 [ユニオン昭和 (株) 製「モレキュラシーブ： J N O - 1 0 5 8 」] を 5 g 充填したものを作成し、供給管と硫化カルボニル分解触媒 2 0 の間に、この第一の吸着剤 1 0 を接続したこと、及び、硫化カルボニル分解触媒 2 0 を反応管の中に 1 0 g 充填したこと以外は、参考例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、参考例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。なお、第一の吸着剤 1 0 の反応管の温度も室温とした。

【 0 0 3 2 】

(実施例 2)

硫化カルボニル分解触媒 2 0 として、参考例 2 と同様のものをを用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、実施例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 3 3 】

(実施例 3)

硫化カルボニル分解触媒 2 0 として、参考例 3 と同様のものをを用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、実施例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 3 4 】

(実施例 4)

硫化カルボニル分解触媒 2 0 として、参考例 4 と同様のものをを用いたこと以外は、実施

10

20

30

40

50

例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、実施例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 3 5 】

(実施例 5)

硫化カルボニル分解触媒 2 0 として、参考例 5 と同様のものを用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、実施例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 3 6 】

(実施例 6)

硫化カルボニル分解触媒 2 0 として、参考例 6 と同様のものを用いたこと以外は、実施例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、実施例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 3 7 】

(比較例 1)

硫化カルボニル分解触媒の反応管の中に、 γ -アルミナを充填しないことにより、硫化カルボニル分解触媒 2 0 が設けられていないこと以外は、実施例 1 と同様の条件の脱硫装置を作製し、実施例 1 と同様の条件で試験を行い、硫化カルボニル除去率を求め、表 1 に示した。

【 0 0 3 8 】

【 表 1 】

表 1

	硫化カルボニル分解触媒	硫化カルボニル除去率 (%)
参考例 1	γ -アルミナ	9 6
参考例 2	α -アルミナ	6 7
参考例 3	ジルコニア	8 5
参考例 4	チタニア	2 2
参考例 5	水酸化アルミニウム	1 5
参考例 6	白金担持アルミナ	8 5
実施例 1	γ -アルミナ	1 0 0
実施例 2	α -アルミナ	1 0 0
実施例 3	ジルコニア	1 0 0
実施例 4	チタニア	1 0 0
実施例 5	水酸化アルミニウム	1 0 0
実施例 6	白金担持アルミナ	1 0 0
比較例 1	—	4 0

【 0 0 3 9 】

表 1 にみられるように、参考例 1 ~ 6 は、硫化カルボニル分解触媒と第二の吸着剤によって、硫化カルボニルが除去されていることが確認された。また、実施例 1 ~ 6 は、比較例 1 と比べて、硫化カルボニル除去率が優れており、硫黄成分を効率良く除去することができることが確認された。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 0 】

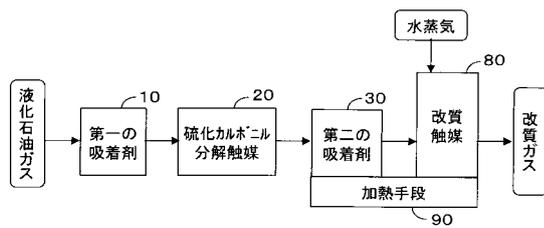
【 図 1 】 本発明の第一の実施形態を模式的に示したブロック図である。

【符号の説明】

【0041】

- 10 第一の吸着剤
- 20 硫化カルボニル分解触媒
- 30 第二の吸着剤
- 80 改質触媒
- 90 加熱手段

【図1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 1 0 L 3/12

F I

B 0 1 J 23/42

C 1 0 L 3/00

M

P

テーマコード(参考)