

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-511725  
(P2008-511725A)

(43) 公表日 平成20年4月17日(2008.4.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C10L 3/10 (2006.01)	C10L 3/00	B 4G066
B01J 20/18 (2006.01)	B01J 20/18	E 5H027
B01J 20/20 (2006.01)	B01J 20/20	D
H01M 8/06 (2006.01)	H01M 8/06	G

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2007-530001 (P2007-530001)  
 (86) (22) 出願日 平成17年8月19日 (2005. 8. 19)  
 (85) 翻訳文提出日 平成19年4月23日 (2007. 4. 23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/029715  
 (87) 国際公開番号 W02006/028686  
 (87) 国際公開日 平成18年3月16日 (2006. 3. 16)  
 (31) 優先権主張番号 10/932, 177  
 (32) 優先日 平成16年9月1日 (2004. 9. 1)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 11/207, 154  
 (32) 優先日 平成17年8月18日 (2005. 8. 18)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

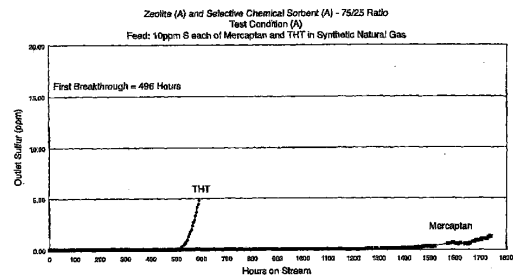
(71) 出願人 303039822  
 ズードーヘミー・インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国、ケンタッキー州4023  
 2、ルイビル、ウエスト・ヒル・ストリー  
 ト1600  
 (71) 出願人 501001522  
 ゼオケム・エルエルシー  
 アメリカ合衆国、ケンタッキー州4023  
 2、ルイビル、ウエスト・ヒル・ストリー  
 ト1600  
 (74) 代理人 100081352  
 弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱硫システムおよび燃料流の脱硫方法

(57) 【要約】

100 以下の温度で実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を生成させる方法は、未脱硫の燃料電池用炭化水素系燃料流を用意し、少なくとも1種の選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトを含む逐次的イオウ吸着剤床系にこの燃料流を通して、実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を得ることを含む。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

下記を含む、炭化水素フィード流の脱硫方法：

イオウ化合物で汚染された炭化水素フィード流を準備し、

前記イオウ汚染フィード流を、選択的イオウ吸着剤と、交換可能な金属イオンの50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは85~95%がカルシウムイオンで交換されているカルシウム交換ゼオライト系イオウ吸着剤、好ましくはカルシウム交換ゼオライトXまたはLSX、とを含む逐次的イオウ吸着剤床系を通過させて、実質的に脱硫された炭化水素フィード流を生成させる。

**【請求項 2】**

フィード流が通過する際の逐次的イオウ吸着剤床系の温度が常温~100である、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

選択的イオウ吸着剤がマンガン系イオウ吸着剤からなる、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 4】**

選択的イオウ吸着剤が実質的にZnO; CuOおよび炭素; CuO、ZnOおよび担体; ならびにCuOおよびアルミナ、ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれる、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 5】**

選択的イオウ吸着剤がCuO, マンガン化合物、および結合剤からなる、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 6】**

選択的イオウ吸着剤がマンガン化合物、鉄化合物および高表面積アルミナからなる、請求項1または2に記載の方法。

**【請求項 7】**

カルシウム交換ゼオライトが、好ましくは利用可能な金属イオンの1~40%が亜鉛、カドミウム、コバルト、ニッケル、銅、鉄、マンガン、銀、金、スカンジウム、リチウムおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれた金属イオンでさらにイオン交換されている、請求項1~6のいずれかに記載の方法。

**【請求項 8】**

フィード流が選択的イオウ吸着剤と接触する前にカルシウム交換ゼオライトと接触する、請求項1~7のいずれかに記載の方法。

**【請求項 9】**

下記を含む、炭化水素系燃料電池フィード流の脱硫方法：

カルボニルスルフィド、硫化水素、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルフィド、メルカプタン類、ジスルフィド類、チオフェン類、スルホキシド類、他の有機スルフィド、および高分子量有機イオウ化合物ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた1種または2種以上の化合物を包含するイオウ化合物で汚染されている炭化水素フィード流を燃料電池処理列に導入し、

前記イオウ汚染フィード流を、好ましくは交換可能な金属イオンの50%以上、より好ましくは70%以上、最も好ましくは85~95%がカルシウムイオンで交換されているカルシウム交換ゼオライトXと、マンガン系選択的イオウ吸着剤とを含む逐次的イオウ吸着剤床系を通過させて、実質的に脱硫された炭化水素フィード流を生成させ、そして

実質的に脱硫された炭化水素フィード流を燃料電池システムの残りの構成要素に送り込む。

**【請求項 10】**

フィード流が通過する際の逐次的イオウ吸着剤床系の温度が常温~100である、請求項9に記載の方法。

**【請求項 11】**

選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとを含む、燃料電池処理列内で使用するための逐次的吸着床系であって、選択的イオウ吸着剤が  $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$  および  $Mn(OH)_4$  ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上のマンガン化合物、酸化鉄、ならびに高表面積担体からなり、カルシウム交換ゼオライトが、利用可能な金属イオンの 50% 以上がカルシウムイオンでイオン交換され、より好ましくは交換された金属イオンの 70% 以上、最も好ましくは 85 ~ 95% がカルシウムイオンでイオン交換され、カルシウム交換ゼオライト X からなる、逐次的吸着床系。

【請求項 1 2】

選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとを含む、燃料電池処理列内で使用するための逐次的吸着床系であって、カルシウム交換ゼオライトが、利用可能な金属イオンの 50% 以上がカルシウムイオンでイオン交換され、より好ましくは交換可能な金属イオンの 70% 以上、最も好ましくは 85 ~ 95% がカルシウムイオンでイオン交換されたカルシウム交換ゼオライト X からなり、選択的イオウ吸着剤が  $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$  および  $Mn(OH)_4$  ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上のマンガン化合物、酸化銅、ならびに結合剤からなる、逐次的吸着床系。

10

【請求項 1 3】

2 種類の選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとを含む、燃料電池処理列内で使用するための逐次的吸着床系であって、カルシウム交換ゼオライトが、利用可能な金属イオンの 50% 以上がカルシウムカチオンでイオン交換され、より好ましくは交換可能な金属イオンの 70% 以上、最も好ましくは 85 ~ 95% がカルシウムイオンでイオン交換されたカルシウム交換ゼオライト X からなり、2 種類の選択的イオウ吸着剤の第 1 の吸着剤が  $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$  および  $Mn(OH)_4$  ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上のマンガン化合物、酸化鉄、ならびに高表面積担体からなり、2 種類の選択的イオウ吸着剤の第 2 の吸着剤が酸化銅および活性炭からなる、逐次的吸着床系。

20

【請求項 1 4】

2 種類の選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとを含む逐次的吸着床系であって、カルシウム交換ゼオライトが、利用可能な金属カチオンの 50% 以上がカルシウムカチオンでイオン交換され、より好ましくは交換可能な金属イオンの 70% 以上、最も好ましくは 85 ~ 95% がカルシウムイオンでイオン交換されたカルシウム交換ゼオライト X からなり、2 種類の選択的イオウ吸着剤の第 1 の吸着剤が、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$  および  $Mn(OH)_4$  ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上のマンガン化合物、酸化鉄、ならびに高表面積担体からなり、2 種類の選択的イオウ吸着剤の第 2 の吸着剤が酸化亜鉛、酸化銅およびアルミナからなる、逐次的吸着床系。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ゼオライト系イオウ吸着剤と少なくとも 1 種の選択的イオウ吸着剤とを含む逐次的イオウ吸着剤床系（逐次的イオウ吸着床システム）に 100 以下の温度で未脱炭化水素系燃料流、特に天然ガス、プロパンまたは液化石油ガス（LPG）を通過させることにより、実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を、特に水素生成用、より具体的には燃料電池処理列（fuel cell processing train）内で利用するために、製造する新規な方法に関する。

40

【0002】

本発明はさらに、上記逐次的イオウ吸着剤床系を使用して脱硫された炭化水素系燃料流である実質的に脱硫された炭化水素系燃料流、特に脱硫された天然ガス、プロパンまたは LPG から燃料電池処理列内で電気を発生させる発電システムにも関する。

【0003】

本発明はさらに、常温といった低い温度で、炭化水素系燃料流、特に天然ガス、プロパンまたは LPG を脱硫するための、特に燃料電池処理列内で水素生成のために使用される

50

脱硫システム（脱硫系）をも包含する。

【背景技術】

【0004】

水素生成のために、特に固定（設置）型用途または自動車のような車両で使用するのに適した、プロトン交換膜型（PEM、固体高分子型）燃料電池のような従来の低温燃料電池処理列内で使用するための炭化水素系燃料流は、多くの慣用の燃料供給源から誘導することができ、好ましい燃料供給源としては天然ガス、プロパンおよびLPGが挙げられる。従来の水素生成システム、特に燃料電池処理列では、炭化水素系燃料流を脱硫システムに送るか、それを通過させて脱硫する。このような燃料電池処理列のための脱硫された炭化水素系燃料流は次いで改質装置（リフォーマ）に流入し、そこで燃料流は水素富化燃料流に転化される。改質装置から燃料流は1または2以上の熱交換器を通過してシフトコンバータに流れ、そこで燃料流中のCOの量を低減させる。シフトコンバータから燃料流は再び各種の熱交換器を経て、1または2以上の触媒床を有する選択的酸化装置（オキシダイザ）または選択的メタン化装置（メタナイザ）を通過し、その後、水素富化燃料流は燃料電池スタックに流れ、そこで発電のために利用される。

10

【0005】

気相または液相の未精製の燃料、特に天然ガス、プロパンおよびLPGは、特に燃料電池処理列用の水素生成のための燃料供給源として有用である。残念ながら、実質的にすべての未精製燃料は、高いと1000ppm程度までであるが、典型的には20～500ppmの範囲内の比較的高レベルの各種天然イオウ化合物を含有している。そのようなイオウ化合物としては、それらに限られないが、カルボニルスルフィド、硫化水素、テトラヒドロチオフェンのようなチオフェン類、ジメチルスルフィド、各種メルカプタン類、ジスルフィド類、スルホキシド類、他の有機スルフィド類、高分子量有機イオウ化合物、ならびにこれらの混合物が挙げられる。また、炭化水素系燃料流、特に天然ガス、プロパンおよびLPGは、産地の異なる供給源を有することがあるため、燃料流中に存在するイオウ化合物の量および組成が実質的に変動する。

20

【0006】

炭化水素系燃料流中にこのようなイオウ含有化合物が存在すると、燃料電池スタック自体を含む燃料電池処理列の構成要素を著しく損傷することがあるので、実質的に除去しなければならない。実質的に除去しないと、イオウ化合物は燃料電池処理列の構成要素の耐用年数を縮めてしまう。

30

【0007】

このような燃料電池処理列は、一般に単一の脱硫システムしか含んでいないので、それに使用するには特に効率的な脱硫システムが必要である。さらに、このような用途のための脱硫システムは、交換までに長期にわたって使用する必要があるかもしれないので、高容量でなければならない。

【0008】

従来から「脱硫」と呼ばれてきたいくつかのプロセスが、水素生成用の気体および液体燃料流からのイオウの除去のために使用されてきた。「物理的」イオウ吸着剤を用いたこれらの炭化水素流からのイオウ汚染化合物の吸着が、設備および操業コストが比較的低いことから、かかる炭化水素系燃料流からのイオウ化合物の除去に対する最も一般的な方法である。（本明細書の目的にとって、「吸着」および「吸収」の用語は、同一の包括的な意味を有する。）物理的吸着剤は有用であるが、或る種の操業条件下では、吸着剤からのイオウ化合物の脱着を受けることがある。また、この種の物理的イオウ吸着剤により吸着されるイオウ化合物の量に制限があることが多い。

40

【0009】

脱硫剤としてこれまでも有用であった別の種類の吸着剤は「化学的」イオウ吸着剤である。しかし、化学的脱硫は、未脱硫炭化水素系燃料流を化学的吸着剤脱硫システムに通すことができるようになるまでに、普通は脱硫床を約150～400の温度に加熱する必要がある。また、化学的脱硫法を利用する場合には、他の操業上の問題が生ずることもあ

50

る。

【発明の開示】

【0010】

炭化水素系燃料流に対して多くの異なる脱硫法が提案されてきたが、広範囲のイオウ濃度に対して、特に比較的低い操業温度および圧力で、長期間にわたって高いイオウ化合物の吸着を達成するための改善された脱硫方法がなお求められている。さらに、特に硫化水素、カルボニルスルフィド、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルフィド、各種メルカプタン類、ジスルフィド類、スルホキシド類、他の有機スルフィド類、各種高分子量イオウ化合物、ならびにこれらの混合物を包含する広範囲のイオウ化合物の実質量を吸着するための脱硫システムが求められている。

10

【0011】

また、脱硫システムがこの広範囲のイオウ化合物を長期間にわたって有効に吸着して、イオウ化合物の「漏出」(ブレイクスルー)を可及的に遅らせることが重要である。「漏出」は、脱硫後のフィード流中に残留するイオウ化合物の濃度が所定レベルより高くなった時に起こる。イオウ化合物についての典型的な「漏出」レベルは1ppm前後でおこる。また、実質的にすべてのイオウ化合物が、特に燃料電池処理列のための水素生成システムの構成要素への損傷を引き起こすので、炭化水素系燃料流中に存在する各種イオウ化合物の実質的にいずれか1種による漏出でも不利益を及ぼす。

【0012】

さらに、従来の一部の吸着剤は、ある種のイオウ化合物に対する吸着剤としては有効であるが、炭化水素系燃料流中に存在するイオウ化合物の一部を除去している際であっても別のイオウ化合物の生成を合成することがある。(これらの別のイオウ化合物を、ここでは「合成イオウ化合物」と呼ぶ。)脱硫システムがこのような合成イオウ化合物の生成を可及的に完全に、かつ可及的に長期にわたって避けることが重要である。

20

【0013】

本発明の上記および別の課題は、以下に述べる本発明の好適態様の説明から明らかとなる。

本発明は、特に燃料電池処理列で使用するための、水素生成のために実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を供給する方法である。この方法は、未脱硫の炭化水素系燃料流を用意し、カルシウム交換ゼオライト型イオウ吸着剤と少なくとも1種の選択的イオウ吸着剤を含む逐次的イオウ吸着剤床系を備えた脱硫システム(脱硫系)を準備し、そして未脱硫の炭化水素系燃料流を、最適には100以下の温度で前記脱硫システム内またはその周囲を通過させて、脱硫(イオウ含有量)レベルが約50ppb程度と低い実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を生成させることを含む。選択的イオウ吸着剤の組成および選択ならびに脱硫システム内における選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトの使用順序は、その燃料流中に存在するイオウ化合物の組成に依存する。

30

【0014】

本発明はまた、実質的に脱硫された炭化水素系燃料流の使用により燃料電池処理列から発電するためのシステムである。このシステムは、上記脱硫システムを含有する燃料電池処理列を作製し、未脱硫の炭化水素系燃料電池燃料流を好ましくは100以下の温度で脱硫システムを通過させ、そして、実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を燃料電池処理列の残りの構成要素に導入することを含む。

40

【0015】

本発明はまた、特に燃料電池処理列内で使用するための水素生成用の脱硫システムである。この脱硫システムは、未脱硫の炭化水素系燃料流、特に天然ガス、プロパンまたはLPGを受け入れるための入口、上述した逐次的イオウ吸着剤床系、ならびに実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を下流に向かって水素生成システムの残りの構成要素に送るための出口を備える。

【0016】

本発明はまた、選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとを含む、特に燃料電

50

池処理列内で使用するための、水素生成用の逐次的イオウ吸着剤床系である。具体的な1種または2種以上の選択的イオウ吸着剤の選択と逐次イオウ吸着床内での選択的イオウ吸着剤とゼオライトの使用順は、炭化水素系燃料流中に存在するイオウ化合物の組成および量に依存する。1種または2種以上の選択的イオウ吸着剤をカルシウム交換ゼオライトと共に利用して、本発明の逐次的吸着床系を形成することができる。1つの特に好ましい選択的イオウ吸着剤は、1種もしくは2種以上のマンガン化合物、酸化鉄および高表面積担体、特にアルミナからなる。別の好ましい選択的イオウ吸着剤は、1種もしくは2種以上のマンガン化合物、酸化銅、および結合剤材料からなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明は、実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を水素生成システム、特に燃料電池処理列に供給する方法を包含する。このような水素生成システム、特に燃料電池処理列において使用するための、天然ガス、プロパンおよびLPGといった未精製燃料は、天然イオウ化合物が比較的高濃度で存在するために、使用前に脱硫しなければならない。そのようなイオウ化合物としては、これらに限られないが、硫化水素、カルボニルスルフィド、テトラヒドロチオフェンのようなチオフェン類、ジメチルスルフィド、メルカプタン類（エチル、メチル、プロピル、およびtert-ブチルメルカプタンを含む）、他のスルフィド類、各種の高分子量有機イオウ化合物、ならびにこれらの混合物が挙げられる。これらのイオウ化合物は水素生成システムおよび燃料電池処理列の構成要素を損傷することがある。

【0018】

ある種の状況下ではこれらのイオウ化合物の多様な組み合わせおよび量が燃料流中に存在することがあるが、燃料流中に存在するイオウ化合物がこのようなイオウ化合物の1種または2種だけに限られる場合もある。

【0019】

未精製燃料流が、100以下の運転温度でガス状態にある天然ガスからなる場合、カルボニルスルフィド、硫化水素、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルフィド、メルカプタン類、他の有機イオウ化合物、ならびにこれらの混合物といったイオウ化の濃度は約100ppm程度の高さとなることもある。このような高レベルのイオウ化合物の存在は、除去しないと、燃料電池処理列の構成要素への毒作用を生じ、燃料電池スタックそれ自体も汚染して妨害することがある。たった1種類のイオウ化合物がさほどではない量で存在していても燃料電池処理列の構成要素にダメージを与えることがあるので、すべてのイオウ化合物の実質的に完全な除去が必要である。

【0020】

本発明の脱硫システムは多くの異なる水素生成プロセスに利用することができるが、1つの特に好ましい利用形態は燃料電池処理列内での利用である。1つの好ましい使用は燃料電池処理列の内部での使用であるが、本明細書の目的にはすべての水素生成システムが包含される。

【0021】

本発明者らは、1種または2種以上の以上の選択的イオウ吸着剤をゼオライト系吸着剤、特にカルシウム交換ゼオライト、より具体的にはカルシウム交換ゼオライトX、と併用してなる逐次的イオウ吸着剤床系を脱硫系として使用すると、燃料電池処理列用の炭化水素系燃料流の50ppb程度といった低レベルへの実質的な脱硫を達成できることを予想外にも発見した。逐次的イオウ吸着剤床系の構成成分の組成および使用順序は、炭化水素系燃料流中に存在するイオウ化合物の組成および量に応じて調整することができる。

【0022】

本発明の選択的イオウ吸着剤は多様な吸着剤から選択される。本出願の範囲の使用では、「選択的イオウ吸着剤」とは、硫化水素、カルボニルスルフィド、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルフィド、メルカプタン類、特にエチル、メチル、プロピルおよびtert-ブチルメルカプタン、ならびにこれらの混合物といった、燃料電池用炭化水素系燃

10

20

30

40

50

料流、特に天然ガス、プロパンまたはLPG中に普通に存在しているイオウ化合物の少なくとも1種を、100以下の温度および約10~250psig程度の圧力で優先的に吸着する材料のことである。

#### 【0023】

各選択的イオウ吸着剤は、燃料電池用炭化水素系燃料流、好ましくは天然ガス中に普通に存在するイオウ化合物の1種または2種以上を優先的に吸着する。ただし、これらの選択的イオウ吸着剤のそれぞれが、特定のイオウ化合物またはイオウ化合物の組み合わせの吸着に対して他の選択的イオウ吸着剤より多少とも有効であるということはある。さらに、ある種の選択的イオウ吸着剤をイオウ吸着剤として単独で使用した時に、その選択的イオウ吸着剤が、存在するイオウ化合物を、その選択的イオウ吸着剤では燃料流から除去されない別のより高分子量の合成イオウ化合物に転化させ合成反応が起こることがあるため、フィード流中に別の問題点を生ずることがある。

10

#### 【0024】

予想外にも、ゼオライト系吸着剤、特にカルシウム交換ゼオライト、より具体的にはカルシウム交換ゼオライトXを選択的イオウ吸着剤と併用することにより、脱硫システムを実質的に増強できることが見いだされた。さらに、2種以上の選択的イオウ吸着剤を逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と組み合わせて使用すると、燃料電池用炭化水素系燃料流からのより広範囲のイオウ化合物の吸着が起こることがある。特に、1種または2種以上の選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライト型吸着剤との組み合わせは、個々の選択的イオウ吸着剤またはカルシウム交換ゼオライトを個々に使用する場合に比べて予想外に良好な性能を示す。また、逐次的イオウ吸着剤床系内での選択的イオウ吸着剤およびゼオライトの選択および配置によって、脱硫システム内に単一の選択的イオウ吸着剤だけを使用した場合には時に起こりうる合成イオウ化合物の生成の可能性を低減させることができる。

20

#### 【0025】

さらに、各種の組み合わせのイオウ化合物の除去が逐次的イオウ吸着剤床系における複数吸着剤の特定の配置により増強されうることにも判明した。例えば、ある種または群のイオウ化合物の除去に対しては、逐次イオウ吸着床において選択的イオウ吸着剤より手前にカルシウム交換ゼオライトを配置することが好ましいのに対し、他のイオウ化合物またはイオウ化合物の組み合わせに対しては、燃料電池用の未脱硫炭化水素系燃料流を、カルシウム交換ゼオライトと接触させるより前に選択的イオウ吸着剤のいずれかと接触させることが好ましい。別の燃料電池用の未脱硫炭化水素系燃料流に対しては、2種以上の選択的イオウ吸着剤を使用し、これらの選択的イオウ吸着剤の1種または2種以上を逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤の前か後に配置することが好ましいかもしれない。

30

#### 【0026】

この系によるイオウ吸着は、ある特定の選択的イオウ吸着剤により、より高分子量で除去がより困難なイオウ化合物への合成を生ずることのある一部のイオウ化合物が、その選択的イオウ吸着剤による合成に先立って、ゼオライト系吸着剤、特にカルシウム交換ゼオライト系吸着剤によりフィード流から除去されることで、さらに増強される。

40

#### 【0027】

適当な選択的イオウ吸着剤は、それらに制限されないが、実質的にマンガン化合物からなる吸着剤、マンガン化合物、酸化銅および結合剤を含有する吸着剤、ならびにマンガン化合物、酸化鉄および高表面積担体、特にアルミナを含有する吸着剤、といったマンガン系の吸着剤の群を含む吸着剤の群から選択される。

#### 【0028】

この脱硫システムに対する他の有用な選択的イオウ吸着剤としては、それらに限られないが、アルミナのような担体を伴うか伴わない酸化亜鉛；活性炭と酸化銅；好ましくは少量の炭素およびアルミナを含有する酸化亜鉛/酸化銅混合物；酸化銅とアルミナ；ならびにアルミナと混合された酸化銅/酸化亜鉛混合物を挙げることができる。他の有用な選択

50

的イオウ吸着剤としては、シリカ若しくはアルミナ担持ニッケル、ならびに銅、亜鉛、モリブデンおよびコバルト化合物を含有する他の公知の選択的イオウ吸着剤が挙げられる。

【0029】

これらの各選択的イオウ吸着剤の個々の成分の各種の量を利用することができ、個々の成分の量は、燃料電池用炭化水素系燃料流中に存在する具体的なイオウ化合物の種類およびその量に応じて、脱硫システム全体の吸着容量を高めるように変更することができる。

【0030】

ある特に好ましい態様では、選択的イオウ吸着剤は高表面積担体、好ましくはアルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、チタニアおよび他の無機耐火性酸化物を含有する高表面積担体に担持させた1種または2種以上のマンガン化合物と酸化鉄との混合物を含有する。より好ましい担体は高表面積アルミナである。「高表面積」とは、表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の担体のことを意味する。

10

【0031】

本発明者らは、マンガン化合物/酸化鉄系選択的イオウ吸着剤がイオウ化合物を吸着する能力は、高表面積担体が高表面積アルミナである場合に向上することを予想外にも見いだした。高表面積アルミナに担持させたマンガン化合物/酸化鉄系材料からなる吸着剤は、表面積が同様であっても担体が他の無機材料からなる場合に比べて、性能が良好となりより多量のイオウ化合物を吸着する。表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の任意の種類アルミナが本発明の範囲内である。好ましい担体は選択的イオウ吸着剤の全重量の5~25重量%、好ましくは5~20重量%、特に好ましくは5~15重量%を占める。担体材料の主な機能は活性金属化合物の付着のための接近可能な大表面積を提供することである。

20

【0032】

この選択的イオウ吸着剤の高表面積担体上にまたはそれと共に付着する、1種または2種以上のマンガン化合物以外の金属化合物としては、酸化鉄が挙げられる。好適態様において、酸化鉄とマンガン化合物の合計が、この選択的イオウ吸着剤の60重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは少なくとも80ないし90重量%を占める。

【0033】

好適態様において、この選択的イオウ吸着剤中に存在する酸化鉄の量はマンガン化合物の量より多い。酸化鉄：マンガン化合物の重量比は、少なくとも1：1とし、好ましくは1：1~6：1である。担体への酸化鉄の好ましい含有量は、選択的イオウ吸着剤の全重量の40~80重量%の範囲内であり、より好ましくは50~70重量%の範囲である。FeOおよびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ならびにこれらの混合物といった各種形態の酸化鉄を使用することができる。

30

【0034】

1種または2種以上のマンガン化合物は選択的イオウ吸着剤の全重量の15~40重量%、好ましくは20~40重量%を占める。MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびMn(OH)<sub>4</sub>ならびにこれらの混合物を包含する各種形態のマンガン化合物を使用することができる。

【0035】

この選択的イオウ吸着剤には1種または2種以上の助触媒、好ましくはアルカリまたはアルカリ土類金属酸化物、より好ましくは酸化カルシウムを5~15重量%の量で添加してもよい。酸化カルシウムが好ましい助触媒であるが、酸化マグネシウムといった他のアルカリまたはアルカリ土類金属酸化物も、酸化カルシウムと一緒にまたはそれに代えて利用することができる。

40

【0036】

本発明に係る酸化鉄/マンガン化合物系選択的イオウ吸着剤は、共沈、分解、含浸または機械的混合により調製することができる。好ましくは、この選択的イオウ吸着剤は共沈または分解により製造する。選択した方法は、この選択的イオウ吸着剤の成分の強力な混合を確保できるものとすべきである。

【0037】

50



これらの手法により製造された酸化鉄／マンガン化合物系吸着剤の水銀ポロシメトリー（水銀圧入気孔率測定法）により求めた比細孔容積は、好ましくは $0.3 \sim 0.6 \text{ cc/g}$ である。またこの選択的イオウ吸着剤の圧粉嵩密度は $0.4 \sim 1.1 \text{ g/cc}$ である。この材料をその前駆製品形態にした後、ペレット化または押出によりさらに処理して最終的な選択的イオウ吸着剤を形成してもよい。この選択的イオウ吸着剤は好ましくは型成形体、特に好ましくは直径 $0.1 \sim 1 \text{ cm}$ の範囲のサイズの球状物またはペレットの形態に成形される。この選択的イオウ吸着剤の表面積は、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

#### 【0038】

このアルミナ含有酸化鉄／マンガン化合物系選択的イオウ吸着剤：カルシウム交換ゼオライト型吸着剤の比は、体積比で $1 : 4 \sim 4 : 1$ 、好ましくは $1 : 3 \sim 3 : 1$ である。逐次的イオウ吸着剤床系におけるこの選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライト型吸着剤との利用順序は、好ましくはこの選択的イオウ吸着剤より前にカルシウム交換ゼオライト型吸着剤が位置するようにする。

10

#### 【0039】

この酸化鉄／マンガン化合物系選択的イオウ吸着剤は、単独で使用した時に、燃料電池燃料流に含まれるイオウ化合物が硫化水素、カルボニルスルフィド（COS）、tert-ブチルメルカプタン（TBMおよびエチルメルカプタン（EM）を含んでいる場合に特に良好なイオウ吸着を示した。この選択的イオウ吸着剤をカルシウム交換ゼオライト吸着剤と併用した場合には、特に逐次的イオウ吸着剤床系において酸化鉄／マンガン化合物系吸着剤より前にこのゼオライトがくるといふ順序の時に、テトラヒドロチオフェン（THT）およびジメチルスルフィド（DMS）を始めとする燃料電池燃料流中に普通に存在する追加のイオウ化合物の吸着に対して向上した有用性を示した。しかし、一般的な炭化水素系燃料流の中にはこれらの追加のイオウ化合物を含有しないものがある。その場合には、カルシウム交換ゼオライト型吸着剤を省略して、酸化鉄／マンガン化合物系選択的イオウ吸着剤だけを使用することが別の好適態様となる。

20

#### 【0040】

炭化水素系燃料電池燃料流のような水素生成システムから特定のイオウ化合物を吸着するために、この選択的イオウ吸着剤およびゼオライト系吸着剤にさらに他の選択的イオウ吸着剤を組み合わせることができる。例えば、特に有用な組み合わせは、この高表面積アルミナ含有酸化鉄／マンガン化合物系選択的イオウ吸着剤と共にカルシウム交換ゼオライト系吸着剤を含有し、さらに酸化銅および／もしくは酸化銅／酸化亜鉛とアルミナを炭素と共に含有する別の選択的イオウ吸着剤を含有する。この種の選択的イオウ吸着剤については本明細書において後で詳述する。ゼオライト系吸着剤とこれらの追加の選択的イオウ吸着剤の利用順序は、好ましくは高表面積アルミナ含有酸化鉄／マンガン化合物系の選択的イオウ吸着剤より前にゼオライト系吸着剤が位置し、アルミナ含有炭素／酸化銅または酸化銅／酸化亜鉛系の選択的イオウ吸着剤は逐次的イオウ吸着剤床系の順序の最初に位置する。

30

#### 【0041】

この組み合わせの1好適態様において、ゼオライト系吸着剤の量は、逐次イオウ吸着剤床における3種類の成分系の残りの成分の量に等しいか、それより多いことが好ましい。容量%で、ゼオライト系吸着剤の量は逐次的イオウ吸着剤床系中に存在する全イオウ吸着剤の80%までを占め、逐次的イオウ吸着剤床系の20%までをアルミナ含有酸化鉄／マンガン化合物系の選択的イオウ吸着剤が占め、やはり20%までをアルミナ含有炭素／酸化銅または酸化銅／酸化亜鉛系の選択的イオウ吸着剤が占める。

40

#### 【0042】

逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と併用することができる、別の好ましい選択的イオウ吸着剤は、1種もしくは2種以上のマンガン化合物、酸化銅および少量の結合剤からなる。この選択的イオウ吸着剤のマンガン化合物は、上述した選択的イオウ吸着剤のマンガン化合物について既に述べた形態のいずれの形態でも利用しうる。この

50

選択的イオウ吸着剤のマンガン化合物は、重量%でこの選択的イオウ吸着剤の50～80%、好ましくは60～75%を占める。酸化銅はこの選択的イオウ吸着剤の重量で15～40%、好ましくは15～30%を占める。結合剤はこの選択的イオウ吸着剤の5～20重量%を占める。1好適態様において、結合剤は、ベントナイト、ケイソウ土、アタパルジャイト、カオリン、海泡石、イライトおよびそれらの混合物を含む多様な粘土鉱物から選択することができる。より好ましくは、結合剤はベントナイト系粘土である。この選択的イオウ吸着剤に助触媒を添加してその作用特性を向上させてもよい。この吸着剤は常法により調製される。このバインダー含有マンガン化合物/酸化銅系の選択的イオウ吸着剤の表面積は100～300 m<sup>2</sup>/g、好ましくは200～300 m<sup>2</sup>/gの範囲である。

【0043】

このマンガン化合物/酸化銅/結合剤系の選択的イオウ吸着剤は、単独で使用した時に、硫化水素、カルボニルスルフィド、tert-ブチルメルカプタン、エチルメルカプタンおよびそれらの混合物の吸着に対して大きな効果を示した。また、このマンガン化合物/酸化銅/結合剤系選択的イオウ吸着剤は、逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と逐次的に併用した場合に、選択的イオウ吸着剤の組成が酸化鉄、マンガン化合物および少量の高表面積アルミナからなる上述したのと同様の種類の、炭化水素系燃料電池燃料流中に含まれているイオウ化合物に対して、著しい吸着力を示した。

【0044】

燃料電池燃料流、特に天然ガス、プロパンおよびLPGからイオウ化合物を除去するためのこの選択的イオウ吸着剤：ゼオライト系吸着剤の比は、体積比で1：4～4：1、好ましくは1：3～3：1である。

【0045】

他の選択的イオウ吸着剤、特に高表面積アルミナ含有酸化鉄/マンガン化合物系選択的イオウ吸着剤に併用しうると同じ種類の選択的イオウ吸着剤を、同じ量および同じ順序で、この選択的イオウ吸着剤およびゼオライト系吸着剤と一緒に利用して3成分系とし、燃料電池燃料流中に存在する特定のイオウ化合物の吸着性を高めてもよい。使用する具体的な1種または2種以上の選択的イオウ吸着剤の選択は、フィード流中に存在する具体的なイオウ化合物の種類とその量に応じて調整することができる。

【0046】

上述した選択的イオウ吸着剤に代えて、またはそれに加えて、逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と併用することができる、別の選択的イオウ吸着剤は、酸化亜鉛単独またはそれと担体との組み合わせからなる。アルミナが好ましい担体であるが、類似の性能特性を持つ他の担体も利用できる。1好適態様において、酸化亜鉛は選択的イオウ吸着剤の重量で60%以上、好ましくは60～95%、より好ましくは70～90%を占め、残部は好ましくはアルミナからなる。この選択的イオウ吸着剤に、そのイオウ化合物吸収能または他の性能特性を向上させるために添加剤を添加してもよい。この選択的イオウ吸着剤の表面積は5～75 m<sup>2</sup>/g、好ましくは10～50 m<sup>2</sup>/gの範囲である。この酸化亜鉛/アルミナ系選択的イオウ吸着剤は常法により調製される。

【0047】

この酸化亜鉛/アルミナ系選択的イオウ吸着剤は、イオウ吸着剤として単独で使用した時に、燃料電池燃料流中に含有されるイオウ化合物が硫化水素およびエチルメルカプタンおよびそれらの混合物からなる場合には良好なイオウ吸着を示した。

【0048】

本発明者らは、この酸化亜鉛/アルミナ系選択的イオウ吸着剤を本発明の逐次的イオウ吸着剤床系中でゼオライト系吸着剤と併用した場合に、イオウ化合物の吸着の向上が見出された。好ましくは、逐次的イオウ吸着剤床系における吸着剤の順序は、ゼオライトの後に酸化亜鉛/アルミナ系選択的イオウ吸着剤を利用する。1好適態様において、酸化亜鉛/アルミナ系選択的イオウ吸着剤：ゼオライト系吸着剤の比は、体積比で1：4～4：1、より好ましい態様では1：3～3：1である。選択した逐次的イオウ吸着剤床系は、燃料電池燃料流内のイオウの含有量および組成に応じて、酸化亜鉛/アルミナ系

10

20

30

40

50

選択的イオウ吸着剤とゼオライト系吸着剤だけを含むが、ゼオライト系吸着剤およびこの選択的イオウ吸着剤の前または後のいずれかに逐次的イオウ吸着剤床系の一部として追加の選択的イオウ吸着剤を利用することもできる。

【0049】

逐次的イオウ吸着剤床系において本発明のゼオライト系吸着剤と併用することができる別の選択的イオウ吸着剤は、少量の酸化銅を含む活性炭からなる。1好適態様において、活性炭はこの選択的イオウ吸着剤の重量で80~95%、好ましくは85~95%を占め、残部は酸化銅からなる。この組成物にその性能を高めるために添加剤を添加してもよい。この活性炭/酸化銅系選択的イオウ吸着剤は常法により調製される。この組成物の表面積は300~1000 m<sup>2</sup>/gの範囲であり、好ましい表面積は500~1000 m<sup>2</sup>/gである。この選択的イオウ吸着剤は常法により調製される。

10

【0050】

この活性炭/酸化銅系選択的イオウ吸着剤は、単独で使用した時に、テトラヒドロチオフェン、tert-ブチルメルカプタン、エチルメルカプタンおよびそれらの混合物の吸着に高い有用性を示した。

【0051】

ゼオライト系吸着剤に対する活性炭/酸化銅系選択的イオウ吸着剤の使用量は、体積比で1:4~4:1、好ましくは1:3~約3:1である。さらに、選択的イオウ吸着剤とゼオライト系吸着剤の好ましい利用順序は、逐次的イオウ吸着剤床系において活性炭/酸化銅系選択的イオウ吸着剤の前にゼオライト系吸着剤が位置するようにする。

20

【0052】

この活性炭/酸化銅系選択的イオウ吸着剤は、他の選択的イオウ吸着剤およびゼオライト系吸着剤と組み合わせて使用した時にも、燃料電池燃料流に含まれる広範囲のイオウ化合物の吸着に対して良好な吸着能を示した。

【0053】

逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と併用できる別の有用な選択的イオウ吸着剤は、酸化銅および酸化亜鉛とアルミナ、好ましくはさらに少量の炭素からなる。1好適態様において、酸化銅は重量でこの選択的イオウ吸着剤の50~65%、より好ましくは50~60%を占める。重量で酸化亜鉛は選択的イオウ吸着剤の20~35%、アルミナは選択的イオウ吸着剤の5~20%、好ましくは10~20%を占める。炭素を使用する場合、その量は重量で10%以下、好ましくは1~10%とするのがよい。酸化銅、酸化亜鉛、アルミナおよび好ましくは少量の炭素を含むこの選択的イオウ吸着剤の表面積は100~300 m<sup>2</sup>/g、好ましくは100~200 m<sup>2</sup>/gである。この選択的イオウ吸着剤の調製法は慣用法である。

30

【0054】

この酸化銅/酸化亜鉛/アルミナ、好ましくはさらに少量の炭素を含む選択的イオウ吸着剤は、単独で使用した時に、硫化水素、tert-ブチルメルカプタン、エチルメルカプタン、カルボニルスルフィドおよびそれらの混合物の吸着に特に有用である。

【0055】

逐次的イオウ吸着剤床系で使用する場合、この選択的イオウ吸着剤：ゼオライト系吸着剤の比は、体積比で1:4~4:1、好ましくは1:3~約3:1である。燃料電池燃料流から除去すべきイオウ化合物が、この選択的イオウ吸着剤が特に有用であるイオウ化合物を含んでいる場合、この選択的イオウ吸着剤とゼオライト系吸着剤との利用順序は、ゼオライト系吸着剤を逐次的イオウ吸着剤床系中でこの選択的イオウ吸着剤より前(手前)に位置するようにする必要がある。この酸化銅/酸化亜鉛/アルミナ、好ましくはさらに少量の炭素を含む選択的イオウ吸着剤に加えて、他の選択的イオウ吸着剤も、本発明の逐次的イオウ吸着剤床系においてこの選択的イオウ吸着剤の前または後に利用することができる。

40

【0056】

逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と併用することができる別の選択

50

的イオウ吸着剤は、単独で使用されるマンガン化合物であり、それは $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ および $Mn(OH)_4$ ならびにこれらの混合物を包含する多くの形態で利用する。マンガン化合物の表面積は $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。マンガン化合物の性能を向上させるために、このマンガン化合物に、カルシウム、銀およびマグネシウムを含む追加の材料を組み合わせてもよい。この選択的イオウ吸着剤の形成には常法が利用される。

【0057】

マンガン化合物からなる選択的イオウ吸着剤は、単独で使用した時に、硫化水素、tert-ブチルメルカプタン、エチルメルカプタンおよびそれらの混合物の吸着に高い有用性を示した。

10

【0058】

逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と併用する場合、ゼオライト系吸着剤に対するマンガン化合物の使用量の比は、体積比で $1:4 \sim 4:1$ 、好ましくは $1:3 \sim 3:1$ である。逐次的イオウ吸着剤床系においてこのマンガン化合物系選択的イオウ吸着剤の利用順序は、ゼオライト系イオウ吸着剤をマンガン化合物系選択的イオウ吸着剤より前に位置することが好ましい。マンガン化合物とゼオライト系吸着剤の使用に加えて、本明細書に記載した他の選択的イオウ吸着剤を、本発明の逐次的イオウ吸着剤床系において、マンガン化合物系選択的イオウ吸着剤の前または後に利用してもよい。

【0059】

逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と併用することができる別の選択的イオウ吸着剤は、酸化銅とアルミナからなり、ここで酸化銅の量は重量で $5 \sim 25\%$ 、好ましくは $10 \sim 20\%$ であり、アルミナの量は重量で $75 \sim 95\%$ 、好ましくは $80 \sim 90\%$ である。この選択的イオウ吸着剤の表面積は $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。この選択的イオウ吸着剤は常法により調製される。

20

【0060】

この選択的イオウ吸着剤は、単独で使用した場合に、硫化水素、カルボニルスルフィド、tert-ブチルメルカプタン、エチルメルカプタン、カルボニルスルフィドおよびそれらの混合物の吸着に特に有用性を示した。また、この酸化銅/アルミナ系選択的イオウ吸着剤は、逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と逐次的に併用すると、上述したのと同じ種類の燃料電池燃料流中に含まれるイオウ化合物に対して著しい吸着性を示した。逐次的イオウ吸着剤床系においてイオウ化合物の吸着のためにゼオライト系吸着剤と併用する場合、この選択的イオウ吸着剤：ゼオライト系吸着剤の比は、体積比で $1:4 \sim 4:1$ 、好ましくは $1:3 \sim \text{約} 3:1$ である。逐次的イオウ吸着剤床系においてこの選択的イオウ吸着剤とゼオライト系吸着剤との利用順序は、ゼオライト系吸着剤が選択的イオウ吸着剤より前に位置することが好ましい。他の選択的イオウ吸着剤も、本発明の逐次的イオウ吸着剤床系においてイオウ化合物の吸着のためにこの選択的イオウ吸着剤と併用することができる。

30

【0061】

逐次的イオウ吸着剤床系においてゼオライト系吸着剤と併用することができる別の選択的イオウ吸着剤は、酸化銅と酸化亜鉛とアルミナとからなり、重量で酸化銅の量は $15 \sim 25\%$ 、酸化亜鉛の量は $5 \sim 15\%$ 、そしてアルミナの量は $65 \sim 85\%$ である。この選択的イオウ吸着剤の表面積は $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。この選択的イオウ吸着剤触媒は常法により調製される。

40

【0062】

この選択的イオウ吸着剤は、単独で使用した場合、硫化水素、カルボニルスルフィド、tert-ブチルメルカプタン、エチルメルカプタン、およびそれらの混合物の吸着に特に有用である。

【0063】

ゼオライト系吸着剤と併用する場合、この選択的イオウ吸着剤：ゼオライト系吸着剤の好ましい比は、体積比で $1:4 \sim 4:1$ 、好ましくは $1:3 \sim \text{約} 3:1$ である。この選択

50

的イオウ吸着剤とゼオライト系吸着剤との利用順序は、ゼオライト系吸着剤が選択的イオウ吸着剤より前に位置することが好ましい。この選択的イオウ吸着剤を他の選択的イオウ吸着剤ならびにゼオライト系吸着剤と併用してもよく、上述したようにそれが特に好ましいオプションである。例えば、1好適態様において、前述したように、この選択的イオウ吸着剤をゼオライト系吸着剤および酸化鉄/マンガン化合物/アルミナ系選択的イオウ吸着剤と併用する。

#### 【0064】

本発明者らは、上述した選択的イオウ吸着剤が、1種または2種以上の選択的イオウ吸着剤とゼオライト系吸着剤とを収容した逐次的イオウ吸着剤床系内で利用した時に最も高い作用を示すことを予想外にも見出した。ゼオライト系吸着剤としてはいくつかの種類10  
のイオン交換ゼオライトが有用となりうるが、好ましいイオン交換ゼオライトはカルシウム交換ゼオライトである。カルシウム交換型のゼオライトA、ゼオライトX、ゼオライトY、ゼオライトZSM-5、ゼオライトベータ、合成モルデナイト(モルデン沸石)およびその混合物を含む多くのカルシウム交換ゼオライトが知られているが、好ましいカルシウム交換ゼオライトはカルシウム交換ゼオライトXである。特に好ましいカルシウム交換ゼオライトXは、"LSX"と呼ばれるカルシウム交換された低シリカゼオライトX、または"LSF"と呼ばれるカルシウム交換された低シリカフォージャサイトである。ゼオライトXは一般にSi:Al当量比が1.0~1.25である。一般的な1例において、慣用の非カルシウム交換型の前駆体合成LSFの無水での化学組成は次の通りである: 2.0  
SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.73 Na<sub>2</sub>O:0.27 K<sub>2</sub>O。但し、ナトリウムカチオンとカリウムカチオンの比率は、LSFの製造方法に応じて時にはかなり変動しうる。20

#### 【0065】

本発明のためには、ゼオライトXのカチオンの実質的な割合を、それに限られないが、塩化カルシウムのようなカルシウム塩でゼオライトXを処理するといった慣用のイオン交換処理法を用いて、カルシウムイオンでイオン交換する。イオン交換処理に対してはいくつかの方法を使用できるが、ゼオライト系吸着剤をビーズまたは押出物といったその好ましい最終形態に成形した後でイオン交換を行うことが好ましい。ゼオライトXは、交換可能な金属イオンの50%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、最も好ましくは85~95%のレベルまでイオン交換する。残りのイオンはナトリウムおよび/またはカリウムイオンでよい。(参考のために、「カルシウム交換ゼオライトX」とは、約50%以上のカルシウムカチオンを含有するゼオライトXを意味する。)30

本発明のカルシウム交換ゼオライトXは、カルシウムイオン交換後に、一般にカルシウムイオンに加えてナトリウムまたはカリウムイオンを含有する。しかし、カルシウム交換ゼオライトXの特にイオウ吸着に対する性能特性を向上または改質するために、これらのナトリウム/カリウムイオンの一部または実質的に全部を他のカチオンでイオン交換することができる。例えば、その性能を高めるためにゼオライトX上にイオン交換してもよい追加のカチオンとしては、亜鉛、カドミウム、コバルト、ニッケル、銅、鉄、マンガン、銀、金、スカンジウム、リチウムおよびそれらの組み合わせを挙げることができる。これらの追加金属イオンのイオン交換の割合は、ゼオライトXのカルシウム交換のレベルに応じて、1%程度の少量から40%程度までの範囲に及ぶことができる。カルシウム交換ゼオライト上にイオン交換させる具体的な金属イオンの種類は、本発明の逐次的イオウ吸着剤床系により燃料電池燃料流から除去したいイオウ化合物の種類に依存する。40

#### 【0066】

カルシウム交換ゼオライトは、上記でイオウ吸着剤として利用した時に、各種イオウ化合物、特にテトラヒドロチオフエン(THT)、ジメチルスルフィド(DMS)、tert-ブチルメルカプタン(TBM)およびエチルメルカプタン(EM)の吸着に対して著しい能力を示した。

#### 【0067】

さらに、上述した選択的イオウ吸着剤を個別に使用した時の能力、およびカルシウム交換ゼオライトを個別に使用した時の能力は、カルシウム交換ゼオライトXを選択的イオウ50

吸着剤と併用して燃料電池用炭化水素系燃料流の脱硫のための逐次的イオウ吸着剤床系を形成することにより、飛躍的に向上させることが予想外にも見出された。この選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとの組み合わせの使用は、いずれかの成分単独を用いてこれまでに吸着されてきたものより広範囲のイオウ含有化合物の吸着を可能にする。例えば、上述した選択的イオウ吸着剤を上述したカルシウム交換ゼオライトXと併用することにより、カルボニルスルフィド、硫化水素、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルフィド、ならびにエチル、メチル、プロピルおよびtert-ブチルメルカプタンを含む各種メルカプタン類、ならびにこれらの混合物を包含する広範囲のイオウ化合物の向上したイオウ吸着が可能となることが予想外にも判明した。

【0068】

また、1種または2種以上の選択的イオウ吸着剤をカルシウム交換ゼオライトXと併用し、逐次的イオウ吸着剤床系内でこれら成分の順番を適正に配置することにより、炭化水素燃料系に一般に存在する全てのイオウ化合物について漏出時間(breakthrough time)を長くすることができることが予想外にも判明した。

【0069】

逐次的イオウ吸着剤床系内で1種または2種以上の選択的イオウ吸着剤より前にカルシウム交換ゼオライトXを配置することにより、合成イオウ化合物が生成する可能性が実質的に低減することもまた予想外にも判明した。

【0070】

本発明者らはまた、本発明の逐次的イオウ吸着剤床系が従来 of イオウ吸着に普通に利用されてきた温度より低い温度で利用できることを予想外にも見出した。従来 of 化学的イオウ吸着剤は少なくとも150 から400 のフィード流の温度を必要とするが、本発明の逐次的イオウ吸着剤床系は100 以下の温度でイオウ汚染物質の吸着のために効果的に利用することができ、常温といった低温でも一部のイオウ化合物の除去には有効である。さらに、使用温度がより低いことから、本発明の逐次イオウ吸着床はより高温が必要となるものより使用が容易である。

【0071】

さらに、本発明の逐次的イオウ吸着剤床系を使用した場合、フィード流の圧力を、慣用の燃料電池処理列内でイオウ化合物の吸着のために普通に使用されているのより低い圧力である、1~18 パール、好ましくは1.7~7 パール程度の低さの範囲に低減させることができる。

【0072】

本発明者らはまた、上述した逐次的イオウ吸着剤床系を使用して、実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を燃料電池処理装置に供給する方法も見出した。この方法では、イオウで汚染された炭化水素系燃料流を、常温ないし100、好ましくは60 以下、より好ましくは常温で、本発明の燃料電池処理装置の逐次的イオウ吸着剤床系の周囲または内部に通す。イオウ成分を500 ppmまでのレベルで含有する、例えば、天然ガス、プロパンまたはLPGからなる炭化水素系燃料流を通過させることにより、これらのイオウ化合物の量の好ましくは約50 ppb以下のレベルへの低下という実質的な低減を達成することができる。

【0073】

本発明者らはまた、本発明の上述した逐次的イオウ吸着剤床系が、特に燃料電池処理列内で使用するための脱硫器内で使用することも見出した。この脱硫器は、天然ガス、プロパンまたはLPGといった未脱硫の炭化水素系燃料流を受け入れる入口、炭化水素系燃料流を脱硫する位置に配置された上述したような本発明の逐次的イオウ吸着剤床系、ならびに脱硫された炭化水素系燃料流をさらなる処理のために下流側に送り出す出口を備える。例えば、脱硫された炭化水素系燃料流は、燃料電池処理列を通過して、発電のために燃料電池スタックに送ることができる。

【0074】

本発明者らはまた、この実質的に脱硫された炭化水素系燃料流を供給する方法は、従来

10

20

30

40

50

の脱硫システムに比べて、より広範囲のイオウ化合物の脱硫が可能となり、系の漏出時間が長くなり、合成イオウ化合物の生成が低減し、必要なフィード流の温度および圧力が低下し、さらに、使用する特定のフィード流中に存在するイオウ化合物の種類に応じて逐次的イオウ吸着剤床系に使用する選択的イオウ吸着剤の異なる組み合わせおよび量の選択が可能となる、という点でより有利であることを予想外にも見出した。本発明の組成物および方法はまた、従来の脱硫法に比べて、イオウ濃度が低下した実質的に脱硫された炭化水素系燃料流の生成を可能にする。

#### 【0075】

本発明者らはまた、本発明の逐次的イオウ吸着剤床系は、従来の吸着剤に比べて、より長期間にわたって燃料電池処理装置内で使用でき、それでもなお高レベルのイオウ吸着を達成できることも見出した。

10

#### 【0076】

本発明者らはまた、本発明の逐次的イオウ吸着剤床系は、従来の一部のイオウ吸着剤ではよく見られるような、触媒床の周囲条件が変化した時の吸着したイオウ化合物の脱着現象を示さないことも見出した。

#### 【実施例】

#### 【0077】

以下の実施例は、本発明の例示と当業者に本発明の実施および使用について教えるために示すものである。これらの実施例は本発明をいかなる意味でも制限するものではない。

本発明の作用を例証するために、本発明者らは各種のイオウ吸着剤を単独または組み合わせて使用してその性能を比較した。各実施例において、メタン93%、エタン3%、プロパン2%、ブタン0.2%、二酸化炭素1%および窒素0.75%からなる合成天然ガスフィード流を利用する。この合成天然ガスには、tert-ブチルメルカプタンもしくはエチルメルカプタンのいずれか(メルカプタン)とテトラヒドロチオフェン(THT)のそれぞれ10ppm(イオウとして)ずつが含まれている。

20

#### 【0078】

この合成天然ガスを、選択した1種または2種のイオウ吸着剤10ccを含有する吸着剤床を収容した人工反応器に通す。2種のイオウ吸着剤を併用する場合には、吸着剤の量は、実施例1に記載したゼオライト系イオウ吸着剤が7.5cc、実施例2に記載した選択的イオウ吸着剤が2.5ccである。ゼオライト系吸着剤は2mmの球形である。選択的イオウ吸着剤は、典型的には1.6mmの押出物から粉碎により作製される1.18mm×0.85mmメッシュの粒子状である。吸着剤を整形して反応器に充填し、合成天然ガスフィード流を反応器に通して通過させる。フィード流の温度は38℃に保持し、空間速度は2パールの圧力で1500hr<sup>-1</sup>である。

30

#### 【0079】

この試験に対する「漏出」の発生は、吸着剤床を通過した後の天然ガスフィード流中に50ppbより多量のイオウが観察された時である。フィード流の気相イオウレベルを測定するために、アンテック(Antek)7090イオウ分析器に取付けられたアギレント(Agilant)6890ガスクロマトグラフを用いて分析を行った。このガスクロマトグラフはイオウ化合物の分離のために60m×320μmのDB-1毛管カラムを利用する。アンテック7090はイオウ検出のためにイオウ化学ルミネセンス検出器(SCD)を利用する。このシステムの動作検出限界は約50ppb(モル)である。この試験装置は自動化ソフトウェアにより制御される。

40

#### 【0080】

##### (実施例1)

カルシウム交換ゼオライトXのみを入れた反応器に、メルカプタンとTHTとを含有する合成天然ガスを通す。ゼオライトXはSi:Al当量比が1.17であり、カルシウム交換率は70%で、残りの金属イオンはナトリウムおよび/またはカリウムからなる。反応器の温度は38℃に保持され、圧力は約2パールに保持される。カルシウム交換ゼオライトのイオウ吸着能を図1に示す。この図は268時間でメルカプトに対する最初

50

の漏出を示す。

【0081】

(実施例2)

重量でマンガン化合物34%、 $Fe_2O_3$ からなる酸化鉄54%およびアルミナ2%からなり、表面積が $294\text{ m}^2/\text{g}$ である選択的イオウ吸着剤だけを入れた反応器に、メルカプタンとTHTとを含有する合成天然ガスを通過させる。この選択的イオウ吸着剤の性能を図2に示す。この図では25時間以内に最初の漏出が起きている。この時点で生じているイオウ化合物は「合成イオン化合物」である。というのも、THTの漏出は100時間後まで起こらないからである。「合成イオウ化合物」は、THTおよび/またはメルカプタンと選択的イオウ吸着剤との相互作用により生成した少なくとも1種の、より高分子量のイオウ化合物であると考えられる。

10

【0082】

(実施例3)

実施例1のカルシウム交換ゼオライトを実施例2の選択的イオウ吸着剤と反応器内で併用した別の試験を行った。体積でイオウ吸着剤の75%がゼオライト、25%が選択的イオウ吸着剤から構成された。この混合吸着剤の使用量は10ccである。反応器内でゼオライトを選択的イオウ吸着剤の前に配置する。その他の点では、操作条件およびフィード流の組成は実施例1および2と同じである。フィード流を反応器に通過させると、図3に示すように、496時間までは漏出が起こらない。

【0083】

20

これらの実施例から明らかなように、カルシウム交換ゼオライトと選択的イオウ吸着剤との組み合わせは、イオウ漏出の時間を増大させ、合成イオウ化合物の生成を防止し、逐次的イオウ吸着剤床系の寿命を延長する。

【0084】

ここに開示した態様の多くの変化および変形を本発明の技術思想から逸脱せずになしうるので、本発明はこれらに制限されるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】合成天然ガスフィード流からのある種のイオウ化合物の除去に対する、実施例1に記載したカルシウム交換ゼオライトの性能を示すグラフである。

30

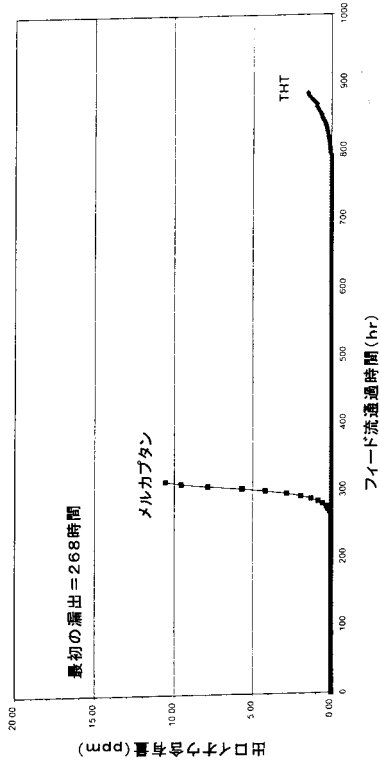
【図2】実施例1の合成天然ガスフィード流からの実施例1のイオウ化合物の除去に対する、実施例2の選択的イオウ吸着剤の性能を示すグラフである。

【図3】実施例1の合成天然ガスフィード流からの実施例1のイオウ化合物の除去に対する、実施例3において説明した、実施例1のゼオライトと実施例2の選択的イオウ吸着剤との組み合わせの性能を示すグラフである。



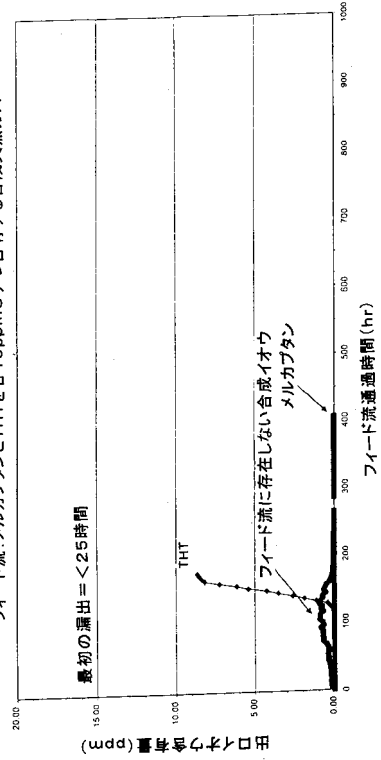
【 図 1 】

ゼオライト(A)  
試験条件(A)  
フィード流:メルカプタンとTHTを各10ppmSずつ含有する合成天然ガス



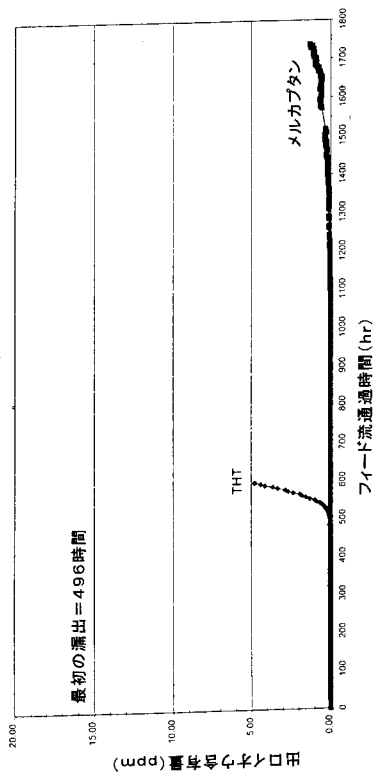
【 図 2 】

選択的化学吸着剤(A)  
試験条件(A)  
フィード流:メルカプタンとTHTを各10ppmSずつ含有する合成天然ガス



【 図 3 】

ゼオライト(A)と選択的化学吸着剤(A)ー比=75/25  
試験条件(A)  
フィード流:メルカプタンとTHTを各10ppmSずつ含有する合成天然ガス



## 【手続補正書】

【提出日】平成18年6月2日(2006.6.2)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記を含む、炭化水素フィード流の脱硫方法：

イオウ化合物で汚染された炭化水素フィード流を準備し、

前記イオウ汚染フィード流を、選択的イオウ吸着剤と、交換可能な金属イオンの50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは85~95%がカルシウムイオンで交換されているカルシウム交換ゼオライトXまたはLSX、とを含む逐次的イオウ吸着剤床系を通過させて、実質的に脱硫された炭化水素フィード流を生成させる。

【請求項2】

フィード流が通過する際の逐次的イオウ吸着剤床系の温度が常温~100である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

選択的イオウ吸着剤がマンガン系イオウ吸着剤からなる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

選択的イオウ吸着剤が実質的にZnO; CuOおよび炭素; CuO、ZnOおよび担体; ならびにCuOおよびアルミナ、ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項5】

選択的イオウ吸着剤がCuO, マンガン化合物、および結合剤からなる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項6】

選択的イオウ吸着剤がマンガン化合物、鉄化合物および高表面積アルミナからなる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項7】

カルシウム交換ゼオライトが、好ましくは利用可能な金属イオンの1~40%が亜鉛、カドミウム、コバルト、ニッケル、銅、鉄、マンガン、銀、金、スカンジウム、リチウムおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれた金属イオンでさらにイオン交換されている、請求項1~6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

フィード流が選択的イオウ吸着剤と接触する前にカルシウム交換ゼオライトと接触する、請求項1~7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

下記を含む、炭化水素系燃料電池フィード流の脱硫方法：

カルボニルスルフィド、硫化水素、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルフィド、メルカプタン類、ジスルフィド類、チオフェン類、スルホキシド類、他の有機スルフィド、および高分子量有機イオウ化合物ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた1種または2種以上の化合物を包含するイオウ化合物で汚染されている炭化水素フィード流を燃料電池処理列に導入し、

前記イオウ汚染フィード流を、好ましくは交換可能な金属イオンの50%以上、より好ましくは70%以上、最も好ましくは85~95%がカルシウムイオンで交換されているカルシウム交換ゼオライトXまたはLSXと、マンガン系選択的イオウ吸着剤とを含む逐次的イオウ吸着剤床系を通過させて、実質的に脱硫された炭化水素フィード流を生成させ

、そして

実質的に脱硫された炭化水素フィード流を燃料電池システムの残りの構成要素に送り込む。

【請求項 10】

フィード流が通過する際の逐次的イオウ吸着剤床系の温度が常温～100 である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとを含む、燃料電池処理列内で使用するための逐次的吸着床系であって、選択的イオウ吸着剤が  $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$  および  $Mn(OH)_4$  ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上のマンガン化合物、酸化鉄、ならびに高表面積担体からなり、カルシウム交換ゼオライトが、利用可能な金属イオンの 50% 以上がカルシウムイオンでイオン交換され、より好ましくは交換された金属イオンの 70% 以上、最も好ましくは 85～95% がカルシウムイオンでイオン交換され、カルシウム交換ゼオライト X からなる、逐次的吸着床系。

【請求項 12】

選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとを含む、燃料電池処理列内で使用するための逐次的吸着床系であって、カルシウム交換ゼオライトが、利用可能な金属イオンの 50% 以上がカルシウムイオンでイオン交換され、より好ましくは交換可能な金属イオンの 70% 以上、最も好ましくは 85～95% がカルシウムイオンでイオン交換されたカルシウム交換ゼオライト X または L S X からなり、選択的イオウ吸着剤が  $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$  および  $Mn(OH)_4$  ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上のマンガン化合物、酸化銅、ならびに結合剤からなる、逐次的吸着床系。

【請求項 13】

2 種類の選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとを含む、燃料電池処理列内で使用するための逐次的吸着床系であって、カルシウム交換ゼオライトが、利用可能な金属イオンの 50% 以上がカルシウムカチオンでイオン交換され、より好ましくは交換可能な金属イオンの 70% 以上、最も好ましくは 85～95% がカルシウムイオンでイオン交換されたカルシウム交換ゼオライト X または L S X からなり、2 種類の選択的イオウ吸着剤の第 1 の吸着剤が  $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$  および  $Mn(OH)_4$  ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上のマンガン化合物、酸化鉄、ならびに高表面積担体からなり、2 種類の選択的イオウ吸着剤の第 2 の吸着剤が酸化銅および活性炭からなる、逐次的吸着床系。

【請求項 14】

2 種類の選択的イオウ吸着剤とカルシウム交換ゼオライトとを含む逐次的吸着床系であって、カルシウム交換ゼオライトが、利用可能な金属カチオンの 50% 以上がカルシウムカチオンでイオン交換され、より好ましくは交換可能な金属イオンの 70% 以上、最も好ましくは 85～95% がカルシウムイオンでイオン交換されたカルシウム交換ゼオライト X または L S X からなり、2 種類の選択的イオウ吸着剤の第 1 の吸着剤が、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$  および  $Mn(OH)_4$  ならびにこれらの混合物よりなる群から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上のマンガン化合物、酸化鉄、ならびに高表面積担体からなり、2 種類の選択的イオウ吸着剤の第 2 の吸着剤が酸化亜鉛、酸化銅およびアルミナからなる、逐次的吸着床系。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US2005/029715
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J20/34 C10G25/05 B01D53/00 C10K1/32		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C10G B01D C10K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 358 297 A (EBERLY, JR. ET AL) 9 November 1982 (1982-11-09)	1,2,7,8
Y	the whole document	3-6,9-14
Y	US 5 106 484 A (NADLER ET AL) 21 April 1992 (1992-04-21) column 4, line 50 - column 5, line 48	3-6,9-14
A	US 3 024 868 A (MILTON ROBERT M) 13 March 1962 (1962-03-13) the whole document	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *B* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  13 January 2006		Date of mailing of the international search report  23/01/2006
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Cagnoli, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2005/029715

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4358297	A	09-11-1982	NONE	
US 5106484	A	21-04-1992	AU 648132 B2	14-04-1994
			AU 9126491 A	22-07-1992
			CA 2098728 A1	20-06-1992
			DE 69114518 D1	14-12-1995
			DE 69114518 T2	04-04-1996
			EP 0563226 A1	06-10-1993
			ES 2079177 T3	01-01-1996
			JP 2724633 B2	09-03-1998
			JP 6500593 T	20-01-1994
			WO 9211344 A1	09-07-1992
US 3024868	A	13-03-1962	GB 955724 A	22-04-1964
			NL 127140 C	
			NL 258555 A	

P-1250-PCT

Sheet No. 4

**Box No. VIII (ii) DECLARATION: ENTITLEMENT TO APPLY FOR AND BE GRANTED A PATENT**

*The declaration must conform to the standardised wording provided for in Section 212, see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (iv) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (ii). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.*

Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51 bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate:

In relation to this international application, Sud-Chemie Inc. and Zeochem, LLC are entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:

Assignments from:

Eric J. Weston, 329 Minnie Lane, Shepherdsville, Kentucky 40165, United States of America;

R. Steve Spivey, 4109 Stony Ridge Road, #47, Louisville, Kentucky 40299, United States of America; and

Kerry C. Weston, 6301 Lure Court, Louisville, Kentucky 40229, United States of America dated August 15, 2005 to both Sud-Chemie Inc. and Zeochem, LLC.

This declaration is made for the purposes of all designations except the United States of America.

This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (ii)".

2/21/2005 WED 09:18 FAX 504 509 4884

LOGON

PCT/RO/101/29715.21.22.2005

**Box No. VIII (ii) DECLARATION: ENTITLEMENT TO CLAIM PRIORITY**

*The declaration must conform to the standardized wording provided for in Section 213; see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (ii). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.*

Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application specified below, where the applicant is not the applicant who filed the earlier application or where the applicant's name has changed since the filing of the earlier application (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)):

In relation to this international application, Sud-Chemie Inc. and Zeochem, LLC are entitled to claim priority of earlier application

No. 10/932,177 and No. 11/207,154

by virtue of the following:

Assignments from:

Eric J. Weston, 329 Minnie Lane, Shepherdsville, Kentucky 40165, United States of America;

R. Steve Spivey, 4109 Stony Ridge Road, #47, Louisville, Kentucky 40299, United States of America; and

Kerry C. Weston, 6301 Lure Court, Louisville, Kentucky 40229, United States of America dated August 15, 2005 to both Sud-Chemie Inc. and Zeochem, LLC.

This declaration is made for the purposes of all designations except the United States of America.

This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (ii)".

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ウェストン、エリック・ジェイ  
アメリカ合衆国、ケンタッキー州 4 0 1 6 5、シェパーズビル、ミニー・レーン 3 2 9

(72)発明者 スパイビー、スティーブ・アール  
アメリカ合衆国、ケンタッキー州 4 0 2 9 9、ルイビル、ストーニー・リッジ・ロード 4 1 0 9、  
ナンバー 4 7

(72)発明者 ウェストン、ケリー・シー  
アメリカ合衆国、ケンタッキー州 4 0 2 2 9、ルイビル、ルアー・コート 6 3 0 1

Fターム(参考) 4G066 AA05C AA15B AA17B AA18B AA20C AA26B AA27B AA62B CA24 CA25

DA04 FA37

5H027 AA02 BA16