

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4754844号
(P4754844)

(45) 発行日 平成23年8月24日(2011.8.24)

(24) 登録日 平成23年6月3日(2011.6.3)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 O L 3/10	(2006.01)	C 1 O L	3/00 B
C 1 O G 29/04	(2006.01)	C 1 O G	29/04
B O 1 J 20/06	(2006.01)	B O 1 J	20/06 Z A B B
C O 1 B 3/38	(2006.01)	C O 1 B	3/38

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-44835 (P2005-44835)	(73) 特許権者	000006208 三菱重工業株式会社 東京都港区港南二丁目16番5号
(22) 出願日	平成17年2月21日(2005.2.21)	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
(65) 公開番号	特開2006-225615 (P2006-225615A)	(72) 発明者	米村 将直 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三 菱重工業株式会社 広島研究所内
(43) 公開日	平成18年8月31日(2006.8.31)	(72) 発明者	野島 繁 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三 菱重工業株式会社 広島研究所内
審査請求日	平成20年2月20日(2008.2.20)	(72) 発明者	安武 聡信 広島市西区観音新町四丁目6番22号 三 菱重工業株式会社 広島研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法、炭化水素系燃料用の脱硫剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所定温度に保温した沈殿剤水溶液と、Zn, Al又はCrを含んだ水溶液の少なくとも一種以上の元素化合物とを混合して、酸化沈殿物を生成する工程と、

前記酸化沈殿物にCu及びNiを含んだ水溶液を滴下し、複合酸化物沈殿物を生成させる工程と、

得られた複合酸化物沈殿物を焼成して複合酸化物化する工程とを含むことを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法。

【請求項2】

請求項1において、

前記酸化沈殿物を生成する工程が、さらに該酸化沈殿物を焼成する焼成工程を含むことを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2において、

前記脱硫剤を還元処理する工程を含むことを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法。

【請求項4】

請求項1において、

前記沈殿剤水溶液が、炭酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウムであることを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一つの炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法により得られる炭化水素系燃料用の脱硫剤。

【請求項 6】

請求項 5 の炭化水素系燃料用の脱硫剤を用いて、燃料電池に供給する炭化水素系燃料中の S 分を除去することを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫方法。

【請求項 7】

請求項 6 において、

脱硫条件が常温乃至 500 であることを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫方法。

【請求項 8】

請求項 5 の炭化水素系燃料用の脱硫剤を有する脱硫装置を含み、該脱硫装置により供給する炭化水素系燃料中の S 分を除去した後、脱硫された炭化水素系燃料を改質装置により改質し、該改質ガスを燃料電池において発電することを特徴とする炭化水素系燃料を用いた燃料電池システム。

【請求項 9】

請求項 8 において、

前記改質装置内に脱硫装置を含むことを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素系燃料中から硫黄化合物を除去するための炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法、炭化水素系燃料用の脱硫剤、炭化水素系燃料用の脱硫方法及び燃料電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池に水素を供給するために、一般に改質器において燃料ガスである炭化水素系燃料に対し、触媒を用いて水蒸気改質反応等により水素を製造することが行われる。しかし、改質器内の触媒、特に水蒸気改質触媒は燃料中に含まれる硫黄化合物により被毒されるため、前処理として脱硫剤により硫黄分を除去する必要がある。

【0003】

炭化水素系燃料のうち液化天然ガスを主体とする都市ガスには、付臭剤としてターシャリブチルメルカプタン、硫化ジメチル等の硫黄化合物が添加されている。この場合、脱硫剤としては、取り扱いが容易な常温脱硫剤が挙げられる。

【0004】

一方、炭化水素系燃料のうちプロパンガス (LPG) や灯油等も燃料電池用の燃料として有望な燃料であり、水蒸気改質触媒により水素に転換することができる。しかしながら、LPG や灯油等の場合、その産地や製造方法により多種の硫黄化合物を含有しており、その濃度範囲も様々である。特に、常温脱硫剤では除去し難い硫化カルボニル (COS) を含有する場合もある。よって、LPG や灯油等の炭化水素系燃料の場合、都市ガス用の常温脱硫剤では十分に硫黄酸化物を除去することができないという問題がある。

【0005】

そこで、脱硫剤を高温に加熱することで優れた脱硫性能を発揮する炭化水素系燃料用の脱硫剤が研究されており、このような脱硫剤としては、例えば、シリカアルミナの担体にニッケル及び銅を担持させた脱硫剤 (特許文献 1、2) や、酸化銅と酸化亜鉛の混合物成形体に鉄又はニッケルを担持させた脱硫剤 (特許文献 3) が知られている。

【0006】

【特許文献 1】特開 2001 - 279271 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 279260 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 61154 号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1乃至3に開示の脱硫剤では、低温域から高温域に互って脱硫活性が未だ十分ではない、という問題がある。

【0008】

そこで本発明は、上記の問題点に鑑み、低温域から高温域に互って脱硫活性を十分に発揮することができる炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法、炭化水素系燃料用の脱硫剤、炭化水素系燃料用の脱硫方法及び燃料電池システム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】

【0009】

上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、所定温度に保温した沈殿剤水溶液と、Zn, Al又はCrを含んだ水溶液の少なくとも一種以上の元素化合物とを混合して、酸化沈殿物を生成する工程と、前記酸化沈殿物にCu及びNiを含んだ水溶液を滴下し、複合酸化物沈殿物を生成させる工程と、得られた複合酸化物沈殿物を焼成して複合酸化物化する工程とを含むことを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法にある。

【0010】

第2の発明は、第1の発明において、前記酸化沈殿物を生成する工程が、さらに該酸化沈殿物を焼成する焼成工程を含むことを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法にある。

【0011】

第3の発明は、第1又は2の発明において、前記脱硫剤を還元処理する工程を含むことを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法にある。

【0012】

第4の発明は、第1の発明において、前記沈殿剤水溶液が、炭酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウムであることを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法にある。

【0013】

第5の発明は、第1乃至4のいずれか一つの炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法により得られてなる炭化水素系燃料用の脱硫剤にある。

【0014】

第6の発明は、第5の炭化水素系燃料用の脱硫剤を用いて、燃料電池に供給する炭化水素系燃料中のS分を除去することを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫方法にある。

【0015】

第7の発明は、第6の発明において、脱硫条件が常温乃至500であることを特徴とする炭化水素系燃料用の脱硫方法にある。

【0016】

第8の発明は、第5の炭化水素系燃料用の脱硫剤を有する脱硫装置を含み、該脱硫装置により供給する炭化水素系燃料中のS分を除去した後、脱硫された炭化水素系燃料を改質装置により改質し、該改質ガスを燃料電池において発電することを特徴とする炭化水素系燃料を用いた燃料電池システムにある。

【0017】

第9の発明は、第8の発明において、前記改質装置内に脱硫装置を含むことを特徴とする燃料電池システムにある。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、2段階の処理によりZn, Al又はCrを含んだ水溶液の少なくとも一種以上の元素化合物の周囲にCuが高分散で付着されるので、低温域から高温域に互って高い脱硫活性を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、この発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、この実施形態及び実施

10

20

30

40

50

例によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施形態及び実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

【0020】

本発明による実施形態に係る炭化水素系燃料用の脱硫剤の製造方法は、所定温度に保温した沈殿剤水溶液（例えば Na_2CO_3 ）と、 Zn 、 Al 又は Cr を含んだ水溶液の少なくとも一種以上の元素化合物とを混合して、酸化物沈殿物を生成する工程と、前記酸化沈殿物に Cu を含んだ水溶液を滴下し、 Cu を含む複合酸化物を生成する工程とを含むものである。

また、この複合酸化物に例えば活性成分として Ni を担持させるようにしてもよい。

【0021】

図1に本実施形態にかかる炭化水素系燃料用の脱硫材の第1の調整方法の一例を示す。

図1に示すように、まず、（工程1）として反応槽内に沈殿剤水溶液である溶液Aを保温し、攪拌しなから、亜鉛を含んだ水溶液B（例えば $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ）を滴下し、沈殿物を析出させ懸濁状態とする。

次に、（工程2）として懸濁液D（ $\text{Zn}(\text{OH})\text{CO}_3$ ）に銅を含んだ溶液C（例えば $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ）を滴下して沈殿物E（ $\text{Cu}(\text{OH})\cdot\text{CO}_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})\cdot\text{CO}_3$ ）を生成させる。

次に、この沈殿物E（ $\text{Cu}(\text{OH})\cdot\text{CO}_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})\cdot\text{CO}_3$ ）を水洗・乾燥後に、焼成して、酸化物（ $\text{CuO}-\text{ZnO}$ ）を得る。

この酸化物（ $\text{CuO}-\text{ZnO}$ ）にニッケルを担持させ、所定形状に成型して脱硫剤を得る。なお、ニッケルの担持前に焼成するようにしてもよい。

このように、2段階で沈殿処理することにより、亜鉛の酸化物が核となり、この周囲に銅とニッケルとの複合酸化物が配位した形態の粒子を形成することになる。

【0022】

ここで、前記沈殿剤水溶液としては、 Na_2CO_3 を例示したが、これ以外には例えば NaHCO_3 、 K_2CO_3 等の塩基性炭酸塩化合物を挙げることができる。

【0023】

また、本実施形態では、溶液Bとして $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を例示したが、亜鉛以外の元素、例えば $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 等を同時に添加するようにして複合酸化物を形成するようにしてもよい。

【0024】

ここで、 Cu に対する Zn の割合は、 $1:0.1\sim 5$ 、好ましくは $1:0.5\sim 2$ 、より好ましくは $1:0.7\sim 1.5$ （モル比）である。

また、 Cu に対する Al の割合は、 $1:0.01\sim 2$ 、好ましくは $1:0.05\sim 1$ 、より好ましくは $1:0.1\sim 0.5$ （モル比）である。

また、 Cu に対する Cr の割合は、 $1:0.01\sim 2$ 、好ましくは $1:0.05\sim 1$ 、より好ましくは $1:0.1\sim 0.5$ （モル比）である。

また、 Cu に対する Ni の割合は、 $1:0.01\sim 2$ 、好ましくは $1:0.02\sim 1$ 、より好ましくは $1:0.05\sim 0.5$ （モル比）である。

ここで、 Cr を複合酸化物の構成要素とするのは、 Cu と Zn とのネットワークさせるための核となる金属であるからであり、これにより複合酸化物として好適なものとなる。

【0025】

前記（工程2）において、沈殿物Eを生成する場合において、滴下終了のpHが好ましくは4以上となるように調整するのがよい。これは、pHが4未満の場合、金属イオンが全て複合酸化物として析出し得ない場合があるからである。

【0026】

また、沈殿物Eを洗浄・乾燥した後に焼成する焼成条件は、例えば300 近傍で焼成することが望ましい。

【0027】

また、加圧成型して固形型の脱硫剤を得る場合において、その形状は特に限定されるも

10

20

30

40

50

のではないが、例えば固形型形状として円柱状、球状、リング状、ハニカム状（ソリッド型、コート型）を挙げることができる。

【0028】

このようにして得られた脱硫剤は、後述する実施例に示すように、燃料電池に用いる原燃料中のS分を除去する際における低温域から高温域に互っての脱硫活性が良好なものである。

【0029】

ここで、本発明にかかる脱硫剤により脱硫する燃料電池で用いる原燃料としては、例えば前記燃料ガスが、C1（炭素を1個含む化合物、例えば CH_4 ）～C12（炭素を12個含む化合物、例えば $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ）によって構成される炭化水素系ガスより選択される一種以上の化合物を含む。例えば、前記燃料ガスが、 CH_4 （メタン）と、 C_2H_6 （エタン）と、 C_3H_8 （プロパン）と、 C_4H_{10} （ブタン）と、 C_5H_{12} （ペンタン）と、 C_6H_{14} （ヘキサン）と、 C_7H_{16} （ヘプタン）と、 C_8H_{18} （オクタン）と、 C_9H_{20} （ノナン）と、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ （デカン）、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ で構成される炭化水素系ガスより選択される一種以上の化合物を含む。本発明における燃料ガスは、一般的な都市ガス、LPG（液化石油ガス）、LNG（液化天然ガス）、メタンガス、灯油や、ガソリンなどのいわゆる化石燃料をも広く含むものとする。本発明における都市ガスとは、導管で不特定多数の需要者に供給される気体燃料をいい、天然ガス、原油、ナフサあるいは石炭などを変性あるいは混合して製造されたガスを広く含む。限定することを目的としないが、都市ガスは、標準的な成分として、例えば、メタンを約70重量%以上約80重量%以下、エタンを約10重量%以下、プロパンを約10重量%以上約20重量%以下、ブタンを約10重量%以下含むものが多い。また、本発明におけるLPG（液化石油ガス）は、プロパン、ブタンなどの炭化水素の混合物である。本発明におけるLPG（液化天然ガス）は、メタンを主成分とする天然ガスを加圧、冷却したものをいう。

【0030】

また、溶液Bとして $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ に更に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ を同時に添加して懸濁液Dを生成し、その後溶液C（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ）を滴下して沈殿物E（ $\text{Cu}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3 - \text{Zn}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3 - \text{Al}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3 - \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3$ ）を生成させ、この生成物を洗浄・乾燥した後、焼成することで脱硫剤とするようにしてもよい。

【0031】

また、ニッケルの担持を工程2において同時に行うようにしてもよい。

図2に本実施形態にかかる炭化水素系燃料用の脱硫材の第2の調整方法の一例を示す。

図2に示すように、まず、（工程1）として反応槽内に沈澱剤水溶液である溶液Aを保温し、攪拌しなから、亜鉛を含んだ水溶液（例えば $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ）を滴下し、沈殿物を析出させ懸濁状態とする。

次に、（工程2）として懸濁液D（ $\text{Zn}(\text{OH})\text{CO}_3$ ）に銅を含んだ溶液C（例えば $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ）及び溶液F（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ）を滴下して沈殿物G（ $\text{Ni}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3$ ）を生成させる。

次に、この沈殿物G（ $\text{Ni}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_3$ ）を水洗・乾燥後に、焼成して、酸化物（ $\text{NiO} - \text{CuO} - \text{ZnO}$ ）を得る。

この酸化物（ $\text{NiO} - \text{CuO} - \text{ZnO}$ ）を所定形状に成型して脱硫剤を得る。

このように、2段階で沈澱処理する際に、Niも同時に滴下することにより、亜鉛の酸化物が核となり、この周囲に銅とニッケルとの複合酸化物が高分散状態で配位した形態の粒子を形成することになる。このように、懸濁液D中に溶液Cと溶液Fとを同時に滴下するので、分散性が良好なCuとNiとの共存状態となり、よりCuを多く取り込むことができる。この結果、Cuが高分散となり、Cu同士がくっつくことがないので、脱硫活性がより向上する。

【0032】

このようにして得られた脱硫剤は、後述する実施例に示すように、低温域から高温域に

互っての脱硫活性が良好なものである。

【0033】

なお、ニッケルを滴下するのは図2の工程に限定されるものではなく、図1に示したような工程1及び工程2を経た後に別途ニッケルの溶液Fを滴下するようにしてもよい。

図3に本実施形態にかかる炭化水素系燃料用の脱硫材の第3の調整方法の一例を示す。

図3に示すように、まず、(工程1)として反応槽内に沈澱剤水溶液である溶液Aを保温し、攪拌しなから、亜鉛を含んだ水溶液(例えば $Zn(NO_3)_2$)を滴下し、沈殿物を析出させ懸濁状態とする。

次に、(工程2)として懸濁液D($Zn(OH)CO_3$)に銅を含んだ溶液C(例えば $Cu(NO_3)_2$)を滴下して沈殿物E($Cu(OH) \cdot CO_3$ 、 $Zn(OH) \cdot CO_3$)を生成させる。

10

この沈殿物Eを含む懸濁液Hに溶液F($Ni(NO_3)_2$)を滴下して沈殿物G($Ni(OH) \cdot CO_3$ 、 $Cu(OH) \cdot CO_3$ 、 $Zn(OH) \cdot CO_3$)を生成させる。

次に、この沈殿物G($Ni(OH) \cdot CO_3$ 、 $Cu(OH) \cdot CO_3$ 、 $Zn(OH) \cdot CO_3$)を水洗・乾燥後に、焼成して、酸化物($NiO-CuO-ZnO$)を得る。

この酸化物($NiO-CuO-ZnO$)を所定形状に成型して脱硫剤を得る。

このように、3段階で沈澱処理する際に、Niを最後に滴下することにより、亜鉛の酸化物が核となり、この周囲に銅が高分散状態で配位し、高分散状態で配位した銅にニッケルが配した形態の粒子を形成することになる。

なお、銅とニッケルとの沈澱前に焼成を行うようにしてもよい。

20

【0034】

このようにして得られた脱硫剤は、後述する実施例に示すように、低温域から高温域に互っての脱硫活性が良好なものである。

【0035】

また、得られた複合酸化物は、例えば水素等により酸化ニッケルをニッケル金属状に還元活性化処理を施すことにより、さらに脱硫の反応速度を促進させるようにしてもよい。

【0036】

以下、本発明の脱硫剤を用いた脱硫装置を適用することのできる燃料電池の発電システムについて、図面を参照して説明する。

図4は、PEFC型燃料電池の発電システムを示す概念図である。

30

図4に示すように、本実施形態に係るPEFC型燃料電池発電システム(PEFC発電システム)1000は、燃料ガス1001を供給する燃料極1002-1と、空気1003を供給する空気極1002-2と、冷媒1004を供給して作動時の電気化学反応に伴う発生熱を除去する冷却部1002-3とからなる燃料電池1002と、燃料極1002-1に供給する燃料ガス1001を原燃料1005から改質する燃料改質装置1006とを具備してなり、燃料極1002-1に供給した燃料により発電されて、燃料電池1002から直流電力1020を得ている。この発電システム1000は、図示しない制御システムにより、燃料電池の起動、発電、停止及び警報・保護を全自動で行うようにしている。

【0037】

40

前記改質装置による原燃料1005としては、例えば天然ガス(都市ガス:例えば13A)、LPGなどの気体燃料を挙げることができ、前記天然ガス及びLPGに含有されるS成分を除去するために本発明にかかる脱硫剤を用いた脱硫装置1007が設けられている。

【0038】

ここで、前記LPG中の硫黄化合物としては、硫化ジメチル、メチルエチルサルファイド、ターシャリブチルメルカプタンなどが含まれる場合(LPG1)や、硫化ジメチル、メチルエチルサルファイド、ターシャリブチルメルカプタン等の他、硫化カルボニル(COS)などが含有する場合(LPG2)等がある。

また、脱硫温度は、低温(-20)から500 、より好ましくは常温から300

50

の範囲とするのがよい。

【0039】

また、前記脱硫装置1007として、図5に示すように、第1脱硫部1007-1と第2脱硫部1007-2と2段直列に配し、前段側の第1脱硫部1007-1には、例えばAg/ゼオライト等の常温脱硫剤を設け、後段側の第2脱硫部1007-2には、前述した本発明にかかる常温から高温(300)の脱硫剤を用いるようにしてもよい。これにより、原料由来の硫化カルボニル(COS)を後流側にて積極的に捕集するようにすることもできる。

【0040】

また、前記脱硫装置1007は独立して設ける場合や、高温域で使用する場合には、例えば燃料改質装置1006の内部に一体に設け、熱の有効利用を図るようにしてもよい。

10

【0041】

前記脱硫装置1007により脱硫された原燃料1005は、燃料改質装置1006にて改質される。ここで、前記原燃料1005の改質は、主として、燃料改質装置1006の燃料改質器1006-1の改質器本体1006-1Aの改質触媒(図示せず)における水蒸気改質反応によって行われる。即ち、原燃料1005と水蒸気1009とを混合して改質触媒層に流通させ、改質器バーナ1006-1Bを用いて、例えば700~800の温度で水蒸気改質反応(都市ガスを用いる場合には $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$)を起こさせることにより行われる。前記改質触媒としては、例えばRu/Al₂O₃等を例示することができるが、これに限定されるものではない。また、改質された燃料ガス1001は必要に応じてCO変成触媒部1006-2とPROX(Preferential Oxidization)触媒部1006-3とを通過させるようにしてもよい。

20

【0042】

また、前記冷媒1004の冷却ラインL1には、例えば水又は空気等を熱交する放熱部1010が設けられており、燃料電池発電における発熱の際に放熱するようにしている。また、本システムでは、放熱部1010等のように、前記燃料電池反応に付随して発生する熱を利用して各種の熱源とするようにしている。

【0043】

図4のシステムにおいて、燃料電池発電の起動時の際には、改質器バーナ1006-1Bに原燃料1005を供給して改質器本体1006-1Aを昇温させて、水蒸気改質に適した所定の温度条件とした後、原燃料1005を供給して燃料ガス1001に改質する。その後、得られた燃料ガス1001は、必要に応じて更なる改質を経た後、燃料極1002-1に供給され、発電が開始される。前記燃料極1002-1からの排出ガスは、未反応ガスを利用するために、改質器バーナ1006-1Bに送られここで燃焼される。

30

【0044】

本PEFC型燃料電池の発電システムは、前述した炭化水素系燃料用の脱硫剤を用いた脱硫装置1007で脱硫するので、長期間に亘って低温域から高温域において安定した脱硫を行うことができ、信頼性の高い燃料電池システムを提供することができる。

【実施例】

【0045】

以下、本発明の効果を示す実施例について説明するが、本発明は以下の実施例に何等限定されるものではない。

40

【0046】

[実施例1]

炭酸ナトリウム(Na₂CO₃ 2.5mol)を水2Lに溶かして70で保温する。このアルカリ水溶液を溶液Bとする。次に硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂·6H₂O 0.225molと硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃·9H₂O) 0.075molを水400ccに溶かし、70に保温し、この酸性溶液を溶液Aとする。さらに、硝酸銅(Cu(NO₃)₂·3H₂O) 0.3molを水200ccに溶かし、70に保温し、この酸性溶液を溶液Cとする。

50

【0047】

まず、攪拌しながら溶液Aに溶液Bを30分にわたって、均一に滴下して懸濁液Dを得る。溶液Bを滴下後に、溶液Cを前記懸濁液に30分にわたって一定滴下して、沈殿物Gを得る。滴下終了後のpHはpH7であった。滴下後1時間の熟成を行った。

次いで、沈殿物Gのろ過及びNO₃イオン、Naイオンが検出されないように洗浄する。さらに、100℃、24時間乾燥し、その後300℃、3時間焼成することにより、CuO-ZnO-Al₂O₃複合酸化物を得た。

【0048】

この複合酸化物に対して2重量%のグラファイトカーボンを添加して、3mm×3mmの円柱状ペレットを成型した。

このペレット成型複合酸化物を硝酸ニッケル水溶液に浸漬し、攪拌しながら蒸発乾固して水分を揮発させ、乾燥後300℃、3時間焼成した。この際、NiOの全体に対する担持量は5重量%であった。本触媒を脱硫剤1とする。

【0049】

[実施例2]

上記実施例1の調製方法において、CuO-ZnO-Al₂O₃複合酸化物粉末において、この粉末に対して、硝酸ニッケル水溶液を含浸担持して、乾燥焼成後NiOを全体に対して5重量%担持させた。

実施例1と同様な方法において、この粉末を円柱状のペレット成型物とした。なお、本ペレットを脱硫剤2とする。

【0050】

[実施例3]

また、実施例1の調製方法において、溶液Cの硝酸銅水溶液に対して、硝酸ニッケル水溶液を添加して、銅とニッケルの混合水溶液Iを得た。

その後、実施例1と同様の方法にて、溶液Aに溶液Bを添加して、懸濁液を得た後、上記溶液Iを滴下して沈殿物を得た。本沈殿物を実施例1と同様にろ過、水洗、乾燥、焼成の操作をした後、円柱状ペレットに成型した。本ペレットを脱硫剤3とする。

【0051】

[実施例4]

さらに、上記実施例1の調製方法において、溶液Aの硝酸アルミニウムの代わりに硝酸クロム(Cr(NO₃)₃・9H₂O)を0.075mol添加して、実施例1と同様の方法において、ペレット成型脱硫剤を調製した。この脱硫剤を脱硫剤4とする。

【0052】

[実施例5]

また、上記実施例1の調製方法において、溶液Aにアルミニウムを添加せずに、CuO-ZnOの複合酸化物を作り、実施例1と同様の方法においてNiOを担持したペレット成型脱硫剤を調製した。本脱硫剤を脱硫剤5とする。

【0053】

[実施例6]

さらに、上記実施例1の調製方法において、溶液Aの硝酸アルミニウムと一緒に硝酸クロム(Cr(NO₃)₃・9H₂O)を0.075mol添加して得られたCuO-ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃複合酸化物円柱状ペレットに成型した。本ペレットを脱硫剤6とする。

【0054】

なお、上記脱硫剤1~6の複合水酸化物はいずれも塩基性炭酸塩複合化合物を有し、ハイドロタルサイト構造を有するものであった。

【0055】

[比較例1]

特許文献2の実施例1に従い、シリカ-アルミナ担体(Si/Alモル比5)に、脱硫剤全量に基づき、Niを51.0wt%、Cu19.8wt%及びZn4.9wt%が担持された比

10

20

30

40

50

較脱硫剤粉末1を得た。そして、得られた脱硫剤粉末を3 mm × 3 mm Lの円柱状に成型して比較固形型脱硫剤1を得た。

【0056】

[比較例2]

特許文献3の実施例1に従い、Cu-Znに5重量%Niが担持された比較脱硫触媒粉末2を得た。そして、得られた脱硫剤粉末を3 mm × 3 mm Lの円柱状に成型して比較固形型脱硫剤2を得た。

【0057】

[比較例3]

特許文献3の実施例1に従い、Cu-Znに10重量%Niが担持された比較脱硫触媒粉末3を得た。そして、得られた脱硫剤粉末を3 mm × 3 mm Lの円柱状に成型して比較固形型脱硫剤3を得た。

【0058】

[脱硫剤の試験の実施方法]

得られた固形型脱硫剤1～6及び比較固形型脱硫剤1～3について、LPGを用いた脱硫試験を実施した。試験条件を表1に記載する。試験中、反応管に充填した脱硫剤の流通前後のガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフによってガス中のS濃度を測定した後、S分が触媒出口でスリップするまでに触媒に吸着したS分量を算出した。

なお、いずれの脱硫剤とも前処理として、200で3% H_2/N_2]バランスにおいて前処理(還元処理)を15時間行い、活性金属をNiOからNiの状態に変換した。

下記、表1には、本実施例における脱硫性能評価条件を示した。また、表2には、脱硫剤の仕様及び脱硫性能を示した。

【0059】

【表1】

表1 脱硫性能評価条件

使用ガス	LPG
触媒量	5cc
圧力	常圧
触媒層温度	常温(25°C), 200°C
GHSV	3,500h ⁻¹

【0060】

10

20

30

【表 2】

表2 脱硫剤の仕様及び脱硫性能

	脱硫剤	複合酸化物	活性金属	活性金属担持量 (wt%)	形状	LPG脱硫性能 (cc/cc-Cat)	
						25°C	200°C
実施例1	1	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	Ni	5	3mmφ、3mmL	6.3	13.8
// 2	2	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	Ni	5	3mmφ、3mmL	6.8	12.8
// 3	3	ZnO-Al ₂ O ₃	Ni-Cu	Ni: 5	3mmφ、3mmL	7.5	14.7
// 4	4	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	Ni	5	3mmφ、3mmL	7.4	14.2
// 5	5	CuO-ZnO	Ni	5	3mmφ、3mmL	5.8	11.0
// 6	6	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	-	-	3mmφ、3mmL	5.2	9.3
比較例1	比較1	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Ni-Cu-Zn	Ni: 51	3mmφ、3mmL	2.3	5.2
// 2	// 2	CuO-ZnO	Ni	5	3mmφ、3mmL	7.5	12.8
// 3	// 3	CuO-ZnO	Ni	10	3mmφ、3mmL	3.5	7.2

【0061】

その結果は表2に示すように、実施例1乃至6にかかる固形型触媒1乃至5は、反応管入口温度が25及び200において、比較例1乃至3の比較固形型触媒1乃至3よりもLPG中のS分を除去出来る。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0062】

以上のように、本発明にかかる炭化水素系燃料用の脱硫剤は、2段階の処理によりZn、Al又はCrを含んだ水溶液の少なくとも一種以上の元素化合物の周囲にCuが高分散で付着されるので、低温域から高温域に亘って高い脱硫活性を発揮し、燃料電池システムの原因のS分の除去に用いて適している。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】実施形態にかかる第1の調整方法の工程概略図である。

【図2】実施形態にかかる第2の調整方法の工程概略図である。

10

【図3】実施形態にかかる第3の調整方法の工程概略図である。

【図4】実施形態にかかるPEFC型燃料電池の発電システムの構成概略図である。

【図5】実施形態にかかる脱硫装置の概略図である。

【符号の説明】

【0064】

1000 PEFC型燃料電池発電システム

1001 燃料ガス

1002 燃料電池

1002 - 1 燃料極

1002 - 2 空気極

20

1002 - 3 冷却部

1003 空気

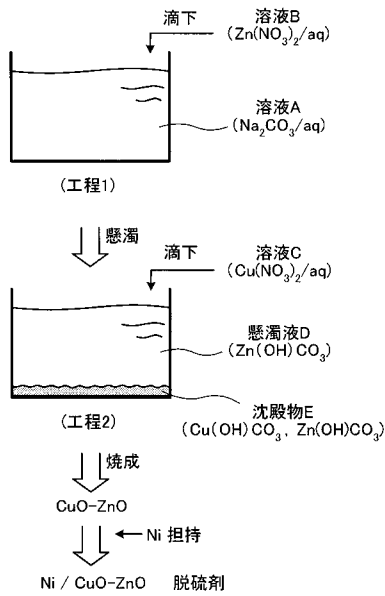
1004 冷媒

1005 原燃料

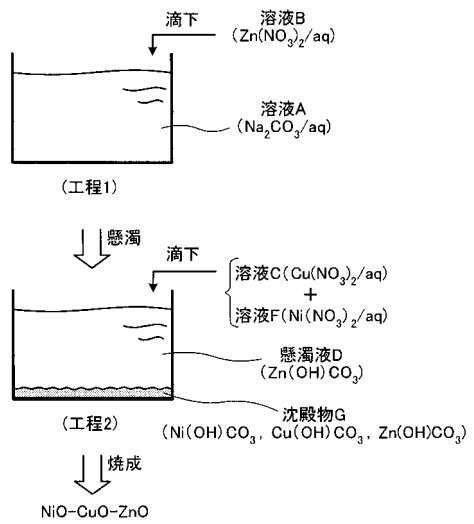
1006 燃料改質装置

1007 脱硫装置

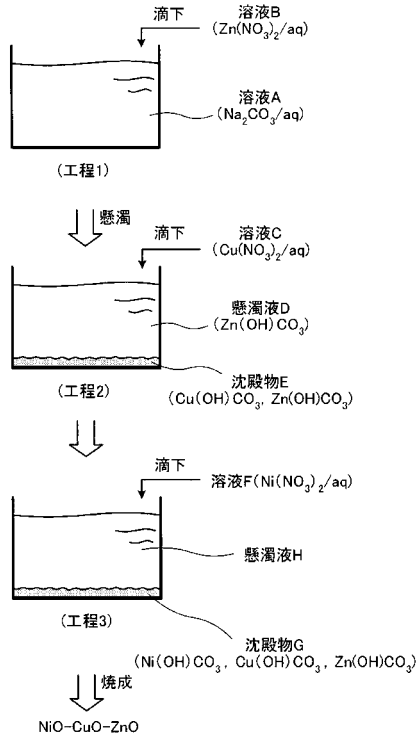
【図1】



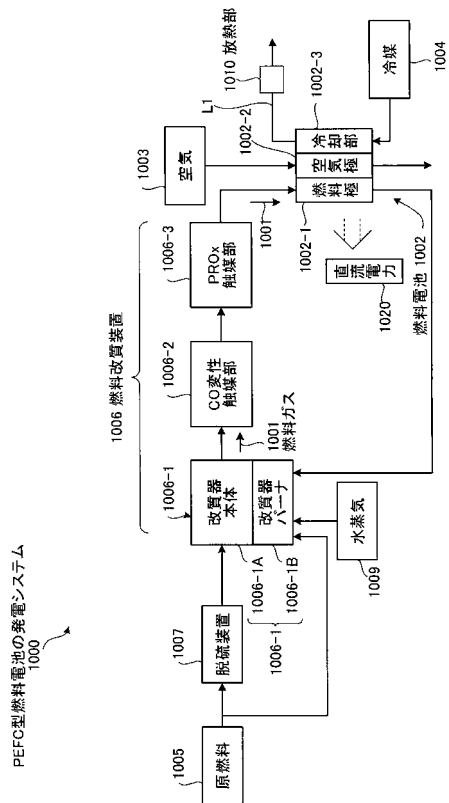
【図2】



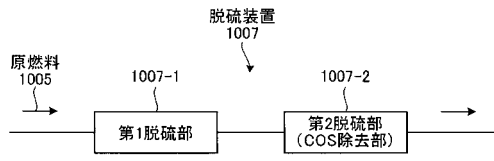
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 笠木 一雅

広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

審査官 森 健一

(56)参考文献 特開平11-061154(JP,A)
特開2001-200278(JP,A)
特許第3242514(JP,B2)
特許第3327630(JP,B2)
特許第3349167(JP,B2)
特許第2695663(JP,B2)
特許第2634247(JP,B2)
特開平03-008446(JP,A)
特開2002-233756(JP,A)
特表平09-510141(JP,A)
特開平02-302496(JP,A)
特許第2765950(JP,B2)
特開平01-320212(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10L 3/00
B01J 20/06