

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4096128号  
(P4096128)

(45) 発行日 平成20年6月4日(2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C 1 O G</b>	<b>29/16</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 O G 29/16
<b>B O 1 J</b>	<b>20/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 20/06 B
<b>B O 1 D</b>	<b>53/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D 53/02 Z

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平9-224863	(73) 特許権者	000000284
(22) 出願日	平成9年8月21日(1997.8.21)		大阪瓦斯株式会社
(65) 公開番号	特開平11-61154		大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(43) 公開日	平成11年3月5日(1999.3.5)	(74) 代理人	100065215
審査請求日	平成16年5月11日(2004.5.11)		弁理士 三枝 英二
		(74) 代理人	100076510
			弁理士 掛樋 悠路
		(74) 代理人	100086427
			弁理士 小原 健志
		(74) 代理人	100090066
			弁理士 中川 博司
		(74) 代理人	100094101
			弁理士 館 泰光
		(74) 代理人	100099988
			弁理士 斎藤 健治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱硫剤の製造方法および炭化水素の脱硫方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅化合物、亜鉛化合物およびアルミニウム化合物を含む混合物とアルカリ物質の水溶液とを混合して沈澱を生じさせ、得られた沈澱を焼成し、酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化アルミニウム混合物成形体を得た後、この成形物に鉄および/またはニッケルを含浸させ、さらに焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元することを特徴とする脱硫剤の製造方法。

【請求項 2】

酸化物焼成体中の鉄および/またはニッケルの含有量が、1~10重量%である請求項 1 に記載の脱硫剤の製造方法。

【請求項 3】

酸化物焼成体の還元を水素濃度6体積%以下の希釈水素ガスを使用して150~300 で行う請求項 1 または 2 に記載の脱硫剤の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法によって製造された脱硫剤。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法によって製造された脱硫剤を使用して、水素の存在下に炭化水素原料を脱硫することを特徴とする炭化水素の脱硫方法。

【請求項 6】

水素/炭化水素原料モル比が0.0005~0.4となる量の水素を存在させる請求項 5 に記載の炭化水素の脱硫方法。

## 【請求項 7】

圧力0.05～50atm、温度100～400、空間速度（GHSV）200～10000 h<sup>-1</sup>の条件で脱硫を行う請求項 5 または 6 に記載の炭化水素の脱硫方法。

## 【請求項 8】

原料炭化水素が都市ガスであり、水素/都市ガスマル比が0.0005～0.4となる量の水素を存在させる請求項 5 に記載の炭化水素の脱硫方法。

## 【請求項 9】

圧力0.05～50atm、温度100～400、空間速度（GHSV）200～10000 h<sup>-1</sup>の条件で脱硫を行う請求項 8 に記載の都市ガスの脱硫方法。

## 【請求項 10】

都市ガス中の硫黄含有量が5ppb(vol.ppb)以下となるように脱硫する請求項 9 に記載の都市ガスの脱硫方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、水蒸気改質プロセスなどにおける炭化水素原料の脱硫剤の製造方法および炭化水素原料の脱硫方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

水蒸気改質プロセスの原料としては、天然ガス、石炭ガス（COG）、液化石油ガス（LPG）、ナフサなどの各種の炭化水素類が用いられるが、これらは、一般的に硫黄分を含んでいる。この硫黄分は、改質プロセスで使用される水蒸気改質触媒およびその周辺のプロセス触媒を被毒し、触媒活性を低下させるので、事前に原料の脱硫処理が行う必要がある。

## 【0003】

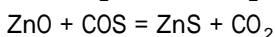
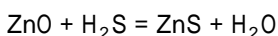
従来、炭化水素を水蒸気改質するに先立って行われている代表的な脱硫方法は、Co-Mo系あるいはNi-Mo系触媒を用いて炭化水素原料中の有機硫黄を水添分解した後、生成する硫化水素を酸化亜鉛に吸着させて除去する水添脱硫法である。

## 【0004】

しかしながら、このような従来方法には問題点がある。すなわち、水添脱硫工程において、処理後の炭化水素中に一定量以上の有機硫黄、特にチオフェンなどの難分解性の有機硫黄がスリップして、酸化亜鉛に吸着されることなく素通りすることがある。

## 【0005】

また、吸着に際しては、例えば、



で示される平衡のため、H<sub>2</sub>S、COSなどの量も一定値以下とはならない。特にH<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>が存在する場合には、この傾向は著しい。さらに、装置のスタートアップ、シャットダウンなどに際して脱硫系が不安定である場合には、水添脱硫装置および吸着脱硫剤から硫黄が飛散して、精製物中の硫黄濃度が増大することもある。したがって、現在の水蒸気改質プロセスにおける脱硫工程は、精製後の炭化水素中の硫黄濃度が0.1ppm程度となるようなレベルで管理されている。

## 【0006】

一方、水蒸気改質プロセスにおいては、触媒としてNiやRu触媒などが使用されている。これらの金属は、ppm以下の低濃度の硫黄でも、その表面に硫化物を形成することが知られている。例えば、マカーティら(McCarty et al; J.Chem.Phys. vol.72.No.12,6332,1980; J.Chem.Phys. vol.74,No.10,5877,1981)の研究が明らかにしているように、NiおよびRuの硫黄吸着力は非常に強力であるため、原料中に含まれる硫黄含有量が0.1ppm程度であっても、平衡状態においては、NiおよびRu触媒表面のほとんどが硫黄でおおわれてしまう（硫黄被覆率が0.8以上）。すなわち、水蒸気改質触媒は、硫黄に対して非常に敏感であり、わずかな硫黄の存在によっても触媒活性が低下してしまう。逆にこのことは、現行の炭化

10

20

30

40

50

水素の脱硫レベルでは、水蒸気改質触媒の硫黄被毒を十分に防止することができないことを意味している。

【0007】

特に、メタンリッチなガスを製造する代替天然ガス製造プロセスは、低温で実施されるため、硫黄は触媒に吸着されやすく、低濃度の硫黄に対してより敏感である。また、より高温で実施される水蒸気改質プロセスでも、燃料電池リフォーマーのように反応装置の小型化が要求される場合には、低濃度硫黄の影響は深刻となる。

【0008】

従って、後流工程での触媒の硫黄被毒を防ぎ、プロセス全体の経済性を向上させるためには、原料中の硫黄含有量をできる限り低減させておくことが極めて望ましい。

10

【0009】

このような観点から、特開平1-123627号公報および特開平1-123628号公報は、銅 - 亜鉛系脱硫剤の製造方法および銅 - 亜鉛 - アルミニウム系脱硫剤の製造方法を開示している。すなわち、これらの脱硫剤を用いる場合には、原料中の硫黄濃度を1ppb以下に低減できるという顕著な効果が達成されている。しかしながら、これらの脱硫剤を使用する場合にも、長時間にわたってこの高度の脱硫レベルを維持しようとするれば、脱硫剤使用量を多くしなければならない。

【0010】

一方、鉄およびニッケルは、硫黄吸着能に優れ、脱硫剤として優れた性能を有することは従来から知られており、いくつかのプロセスにおいて、脱硫剤として用いられている。

20

【0011】

しかしながら、鉄系脱硫剤或いはニッケル系脱硫剤を水蒸気改質プロセスの脱硫にそのまま適用しようとするには、大きな障害がある。すなわち、通常水蒸気改質プロセスにおける脱硫は、水素の存在下で行われており、この水素はリフォーマー出口からのリサイクルガスによってまかなわれている。このリサイクルガスは、水素のほかにCOおよびCO<sub>2</sub>を含んでいるため、鉄系或いはニッケル系脱硫剤の存在下では、水素とCOおよびCO<sub>2</sub>の反応(メタン化反応)が起こり、大きな発熱を伴うという問題点がある。

【0012】

特開平2-204301号公報は、このメタン化反応を抑えるために、原料を水素化脱硫触媒および硫化水素吸着剤に接触させた後、スチームを導入し、スチーム雰囲気中でニッケル系脱硫剤を使用する方法を開示している。しかしながら、この方法には、水蒸気改質反応器のみならず、さらに脱硫器にもスチームの導入ラインが必要になること、スチームを脱硫器に導入することにより、ニッケル系脱硫剤の持つ本来の脱硫性能が生かせなくなるという問題点がある。

30

【0013】

さらに、水素の非存在下でニッケル系脱硫剤を使用することも報告されている。しかしながら、有機硫黄化合物を分解し、硫黄を含まない炭化水素として脱離させるためには、本質的に水素が必要である。仮に、水素のない状態で有機硫黄化合物を分解させると、ニッケル脱硫剤上への炭素折出が起こりやすくなり、長期的には差圧の上昇や、脱硫層の閉塞につながる。

40

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、少量の使用により、炭化水素原料を長期間安定して高度に脱硫処理する新たな脱硫剤を提供することを主な目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の様な従来技術の問題点を解消ないし軽減するために種々研究を重ねた結果、特定の方法により製造した銅 - 亜鉛 - ニッケルおよび/または鉄系脱硫剤および銅 - 亜鉛 - アルミニウム - ニッケルおよび/または鉄系脱硫剤を用いて、炭化水素原料の脱硫を行う場合には、脱硫剤上でのカーボン折出や副反応を抑えつつ、長時間にわたり安定

50

して、各種のガスおよび油中の硫黄化合物をppb未満（適切な条件下では、0.1ppb未満）の超低レベルまで低下させ得ることを見出した。

【0016】

即ち、本発明は、下記の脱硫剤の製造方法および炭化水素の脱硫方法を提供するものである；

1．銅化合物および亜鉛化合物を含む混合物とアルカリ物質の水溶液とを混合して沈澱を生じさせ、得られた沈澱を焼成し、酸化銅 - 酸化亜鉛混合物成形体を得た後、この成形体に鉄および/またはニッケルを含浸させ、さらに焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元することを特徴とする脱硫剤の製造方法。

【0017】

2．酸化物焼成体中の鉄および/またはニッケルの含有量が、1～10重量%である上記項1に記載の脱硫剤の製造方法。

【0018】

3．酸化物焼成体の還元を水素濃度6体積%以下の希釈水素ガスを使用して150～300で行う上記項1または2に記載の脱硫剤の製造方法。

【0019】

4．銅化合物、亜鉛化合物およびアルミニウム化合物を含む混合物とアルカリ物質の水溶液とを混合して沈澱を生じさせ、得られた沈澱を焼成し、酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化アルミニウム混合物成形体を得た後、この成形体に鉄および/またはニッケルを含浸させ、さらに焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元することを特徴とする脱硫剤の製造方法。

【0020】

5．酸化物焼成体中の鉄および/またはニッケルの含有量が、1～10重量%である上記項4に記載の脱硫剤の製造方法。

【0021】

6．酸化物焼成体の還元を水素濃度6体積%以下の希釈水素ガスを使用して150～300で行う上記項4または5に記載の脱硫剤の製造方法。

【0022】

7．上記項1～6のいずれかに記載の脱硫剤を使用して、水素の存在下に炭化水素原料を脱硫することを特徴とする炭化水素の脱硫方法。

【0023】

8．水素/炭化水素原料モル比が0.0005～0.4となる量の水素を存在させる上記項7に記載の炭化水素の脱硫方法。

【0024】

9．圧力0.05～50atm、温度100～400、空間速度(GHSV)200～10000h<sup>-1</sup>の条件で脱硫を行う上記項7また8に記載の炭化水素の脱硫方法。

【0025】

10．原料炭化水素が都市ガスであり、水素/都市ガスモル比が0.0005～0.4となる量の水素を存在させる上記項7に記載の炭化水素の脱硫方法。

11．

圧力0.05～50atm、温度100～400、空間速度(GHSV)200～10000h<sup>-1</sup>の条件で脱硫を行う上記項10に記載の都市ガスの脱硫方法。

【0026】

12．都市ガス中の硫黄含有量が5ppb(vol.ppb)以下となるように脱硫する上記項11に記載の都市ガスの脱硫方法。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明による銅 - 亜鉛 - 鉄および/またはニッケル系脱硫剤（以下「鉄および/またはニッケル」を「X」と略記することがある）および銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤の製造は、特に限定されるものではないが、好ましくは、下記に示すような工程により行われる。

【0028】

10

20

30

40

50

なお、本明細書において使用する「銅化合物および亜鉛化合物の混合物」という用語は、水に銅化合物と亜鉛化合物とを混合することにより水溶液となった状態、およびこの混合により水酸化物が形成され、ゲル状となった状態のいずれをも包含する。

【0029】

(1) 銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤の製造

まず、銅化合物（例えば、硝酸銅、酢酸銅などの少なくとも1種）および亜鉛化合物（例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛などの少なくとも1種）を含む水溶液とアルカリ物質（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの少なくとも1種）を含む水溶液とを混合・攪拌して、沈澱を生じさせる。生成した沈澱を十分水洗した後、濾過し、乾燥する。次いで、得られた乾燥物を270～400 程度で焼成し、さらに水に加えてスラリーとした後、濾過し、成形し、乾燥して、酸化銅 - 酸化亜鉛の混合成形体を得る。

10

【0030】

混合液中の銅化合物濃度（銅として）は、通常0.1～1mol/l程度である。また、混合液中の亜鉛濃度（亜鉛として）は、通常0.1～1mol/l程度である。銅化合物と亜鉛化合物との混合割合は、特に限定されるものではないが、混合液中において銅：亜鉛（原子比）＝1：0.3～10程度、より好ましくは1：0.5～3程度、特に好ましくは1：1～2.3程度となる様にする。

【0031】

必要ならば、予めスラリー中にグラファイトなどの公知の成形助剤を1～5重量%程度加えておいても良い。

20

【0032】

酸化銅 - 酸化亜鉛混合物の成形は、上記のスラリーを使用して、押し出し成形、打錠成形、顆粒成形などの常法に従って行うことができる。成形体の形状、寸法などは、特に限定されるものではないが、プロセスにおける圧力損失などを考慮して、通常2～6mm程度の大きさの球状体、錠剤状、顆粒状などとするのが好ましい。

【0033】

さらに、酸化銅 - 酸化亜鉛混合成形体には、金属酸化物、例えば、酸化クロムなどを2～3重量%程度を上限として含有させてもよい。この場合には、銅化合物と亜鉛化合物とを含む混合液に金属化合物（たとえば、硝酸クロムなど）を予め溶解しておいても良く、或いは銅化合物と亜鉛化合物とを含む混合物に、予め別途に調製しておいた金属化合物を混合しても良い。

30

【0034】

次いで、上記の様にして得られた酸化銅 - 酸化亜鉛混合成形体（原子比で通常、銅：亜鉛＝1：0.3～10程度、好ましくは1：0.5～3程度、より好ましくは1：1～2.3程度）をX化合物（例えば、硝酸塩、酢酸塩など）の水溶液に浸漬し、X原子を含浸させ、濾過し、乾燥した後、大気中通常270～400 程度で焼成する。X化合物の水溶液中の金属としての濃度は、通常0.01～1mol/l程度である。浸漬時間は、焼成後の酸化銅 - 酸化亜鉛混合焼結体中のX酸化物含有量が、1～10重量%程度となる様に調整すれば良い。

【0035】

次いで、上記で得られた酸化銅 - 酸化亜鉛 - X酸化物焼成体を、水素を6体積%以下、より好ましくは0.5～4体積%程度含む水素と不活性ガス（例えば、窒素ガスなど）との混合ガスの存在下に、150～350 程度で還元処理することにより、所望の脱硫剤が得られる。

40

【0036】

(2) 銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤の製造

本脱硫剤の製造も、銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤の製造に準じた手法により行うことができる。まず、銅化合物（例えば、硝酸銅、酢酸銅などの少なくとも1種）、亜鉛化合物（例えば、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛などの少なくとも1種）およびアルミニウム化合物（例えば、水酸化アルミニウム、酢酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウムなどの少なくとも1種）を含む混合液とアルカリ物質（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの少なくとも1種）を含む水溶液とを混合・攪拌して、沈澱を生じさせる。この場合、アルミニウム化合物

50

をアルカリ物質の溶液に加えておき、この混合液と銅化合物および亜鉛化合物を含む混合液とを混合して、沈澱を生成させてもよい。次いで、生成した沈澱を十分に水洗した後、濾過し、乾燥する。次いで、得られた乾燥物を270～400 程度で焼成し、これに水を加えて水性スラリーとした後、濾過し、成形し、乾燥して、酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化アルミニウムの混合成形体を得る。

【0037】

混合液中の銅濃度は、通常0.1～1mol/l程度である。混合液中の亜鉛濃度は、通常0.1～1mol/l程度である。混合液中のアルミニウム濃度は、通常0.03～1mol/l 程度である。銅化合物と亜鉛化合物とアルミニウム化合物との混合割合は、特に限定されるものではないが、混合物中において銅：亜鉛：アルミニウム（原子比）= 1:0.3～10：0.05～2程度、より好ましくは1:0.6～3：0.3～1程度となる様にする。

10

【0038】

必要ならば、予めスラリー中にグラファイトなどの公知の成形助剤を1～5重量%程度加えておいても良い。

【0039】

酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化アルミニウム混合成形体は、上記のスラリーを使用して、押し出し成形、打錠成形、顆粒成形などの常法に従って行うことができる。成形体の形状、寸法などは、特に限定されるものではないが、プロセスにおける圧力損失などを考慮して、通常2～6mm程度の大きさの球状体、錠剤状、顆粒状などとするのが好ましい。

20

【0040】

さらに、酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化アルミニウム混合成形体には、金属酸化物、例えば、酸化クロムなどを2～3重量%程度を上限として含有させてもよい。この場合には、銅化合物と亜鉛化合物とアルミニウム酸化物とを含む混合物に金属化合物（たとえば、硝酸クロムなど）を予め溶解しておいても良く、或いは混合物に、予め別途に調製しておいた金属化合物の水溶液を混合しても良い。

【0041】

次いで、上記の様にして得られた酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化アルミニウム混合成形体（原子比で通常、銅：亜鉛：アルミニウム = 1：0.3～10：0.05～2程度、好ましくは1：0.6～3：0.3～1程度）をX化合物（例えば、硝酸塩、酢酸塩など）の水溶液に浸漬し、X原子を含浸させ、濾過し、乾燥した後、大気中通常270～400 程度で焼成する。X化合物の水溶液中の金属としての濃度は、通常0.01～1mol/l程度である。浸漬時間は、焼成後の酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化アルミニウム混合焼結体中のX酸化物含有量が、1～10重量%程度、より好ましくは3～7重量%程度となる様に調整すれば良い。

30

【0042】

次いで、上記で得られた酸化銅 - 酸化亜鉛 - 酸化アルミニウム - X酸化物焼成体を、水素を6体積%以下、より好ましくは0.5～4体積%程度含む水素と不活性ガス（例えば、窒素ガスなど）との混合ガスの存在下に、150～350 程度で還元処理することにより、所望の脱硫剤が得られる。

【0043】

上記の様にして得られた銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤および銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤成形体は、全体としては微粒子の凝集体からなる緻密な構造を有しており、非常に小さい銅微粒子が酸化亜鉛粒子表面に分散している。また、鉄および/またはニッケルは銅 - 亜鉛および銅 - 亜鉛 - アルミニウム成形体に1～10重量%の割合で含浸しているため、成形体表面部に適度な量の鉄および/またはニッケルが付着・存在している。この様に、成形体表面部に鉄および/またはニッケルを存在させることにより、脱硫に関与しない成形体内部における鉄および/またはニッケル量を減らして、効率的な脱硫を行うことができる。

40

【0044】

また、成形体表面部では、鉄および/またはニッケルの量を適度な量とすることにより、銅と鉄或いは銅とニッケルとが、微粒子として酸化亜鉛粒子表面上に極めて均一に混合・

50

分散しているので、酸化亜鉛との化学的な相互作用により、成形体は高活性状態になっている。このため、従来、鉄或いはニッケル単独では起こりやすかったメタン化反応、炭素折出などの副反応が抑制されるとともに、長期にわたり高活性な脱硫性能を維持することができる。

【0045】

一方、酸化アルミニウムを含有する成形体においては、酸化アルミニウムは、全体に均一に分布しており、熱による銅 - ニッケル微粒子および/または酸化亜鉛粒子のシンタリングを防止して、高活性な状態を維持させる。

【0046】

従って、本発明によるこれらの脱硫剤を使用する場合には、各種ガスおよび油中の硫黄含有量を確実に50ppb以下とし、より好ましい条件下では5ppb以下とし、さらに最適な適当な条件下では0.5ppb以下とすることができる。

【0047】

特に、銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤においては、酸化アルミニウムの作用により、耐熱性を大幅に改善し、高温での強度低および硫黄吸着力の低下を著しく減少させるという大きな利点が得られるので、使用可能温度域を高めることができる。

【0048】

本発明による脱硫剤は、公知の吸着タイプの脱硫剤と同様にして、例えば、所定形状の吸着脱硫装置に充填し、精製すべきガス或いは油を通過させることにより使用される。

【0049】

すなわち、本発明による脱硫方法は、炭化水素原料を上記の様にし得られた銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤と100~400 程度の温度範囲で、或いは炭化水素原料を銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤と100~400 程度の温度範囲で、接触させることにより行う。好ましくは、脱硫に先立って、加熱器を用いるか或いは脱硫ガスと熱交換するなどの方法により、炭化水素原料を予熱し、所定の温度としておく。

【0050】

本発明の脱硫方法は、通常、銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤（或いは銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤）が充填された脱硫管に炭化水素原料を通じることにより行なわれる。

【0051】

添加する水素量は、原料中に含まれている硫黄化合物の種類と量により定めればよいが、硫黄含有量はppmオーダーの量であるため、原料炭化水素に対してモル比で少なくとも0.0005以上、好ましくは0.001以上とすることが望ましい。水蒸気改質プロセスの前処理としての脱硫を行う場合には、水蒸気改質反応によってできた水素を一部リサイクルすることもできる。

【0052】

脱硫管に充填すべき脱硫剤の量は、炭化水素中の硫黄含有量、使用条件などを考慮して適宜設定されるが、通常ガス状炭化水素の場合には、GHSVが200~5000( $\text{h}^{-1}$ )程度、液状炭化水素の場合には、LHSVが1~10( $\text{h}^{-1}$ )程度となるように定めればよい。

【0053】

また、銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤（或いは銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤）の活性低下を抑制し、寿命延長をはかるためには、銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤充填層（或いは銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤充填層）の前流側に公知の酸化亜鉛系吸着脱硫剤などを充填し、酸化亜鉛などで吸着され得る硫黄化合物を予め除去しておくことが望ましい。この方法によれば、石炭ガスなどを原料として製造された都市ガス中に含まれている硫化水素などが酸化亜鉛などで除去されるので、銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤（或いは銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤）の負荷が軽減され、その結果として脱硫剤の寿命を延長させることができる。また、原料ガスにメルカプタン系の硫黄化合物が含まれている場合にも、これは酸化亜鉛により吸着されるので、銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤（或いは銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤）の負荷が軽減され、脱硫剤の寿命を延長させることができる。

【0054】

10

20

30

40

50

また、原料中の硫黄分が多い場合には、銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤（或いは銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤）の前流側に公知のCo-Mo触媒或いはNi-Mo触媒と酸化亜鉛吸着剤とを充填し、公知の水添脱硫法によって硫黄分を予め数ppm程度まで低下させておくことが望ましい。

【0055】

本発明の吸着剤は、従来の吸着剤では実施困難であった或いは不可能であった高度の吸着効果を発揮し得るので、常法に従って炭化水素原料をできるだけ脱硫した後、より高度の脱硫を行う二次脱硫剤として使用する場合に、特に顕著な効果を奏する。

【0056】

本発明方法により精製される炭化水素原料としては、例えば、各種都市ガス（本明細書においては、 $C_1 \sim C_5$ の炭化水素の少なくとも1種からなるガス、およびこれらの混合ガスを主成分とし、都市において供給されているガスを意味する）、天然ガス、エタン、プロパン、ブタン、LPG、ライトナフサ、フルレンジナフサ、COGなどが挙げられる。

10

【0057】

【発明の効果】

本発明による銅 - 亜鉛 - X系脱硫剤および銅 - 亜鉛 - アルミニウム - X系脱硫剤は、炭化水素の脱硫性能に極めて優れているので、少量の使用により、高度に脱硫された炭化水素を長時間にわたり安定して容易に得ることができるという効果を奏する。従って、炭化水素原料の水蒸気改質などに際して、硫黄被毒に弱い触媒を使用する場合においても、硫黄被毒を実用上完全に防止することができるなど、硫黄による悪影響を極めて高度なレベルまで排除することが可能である。

20

【0058】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示し、本発明をより詳細に説明する。本発明がこれら実施例により限定されないことは、言うまでもない。

【0059】

実施例1

硝酸銅および硝酸亜鉛を1:1の割合（モル比）で含有する混合水溶液（濃度はそれぞれ0.5mol/l）を、約60℃に保った炭酸ナトリウム水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた後、沈澱を十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。次いで、乾燥した沈澱を約280℃で焼成し、水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥し、成形助剤（グラファイト）を添加し、直径1/8インチに押し出し成形した。

30

【0060】

次いで、得られた成形物を硝酸ニッケル水溶液（Ni濃度0.2mol/l）に含浸し、乾燥した後、300℃程度で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は5重量%であった。この脱硫剤前駆体100ccを充填した脱硫管（脱硫層長20cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元することにより脱硫剤を得た。

【0061】

この脱硫剤を用いて、表1に示す組成からなる都市ガス（13Aガス）をGHSV=1200h<sup>-1</sup>、水素/都市ガス=0.01（モル比）、圧力0.02kg/cm<sup>2</sup>・G、温度250℃の条件下で脱硫に供した。

40

【0062】

【表1】



メタン	86.9容量%
エタン	8.1容量%
プロパン	3.7容量%
ブタン	1.3容量%
付臭剤 ジメチルスルフィド t-ブチルメルカプタン	3 mg · S/Nm <sup>3</sup> 2 mg · S/Nm <sup>3</sup>

10

## 【0063】

脱硫後の都市ガス中硫黄含有量を経時的に測定したところ、8000時間の運転中常に0.1ppb以下であった。

## 【0064】

脱硫後の都市ガス中の硫黄濃度は、炎光光度検出器(FPD)を用いるガスクロマトグラフ法による定量分析により測定した。

## 【0065】

この方法は、以下の要領で行った。まず、一定量の脱硫した都市ガスを一定の速度で、ドライアイス-エタノール冷媒中に浸したガラス製のU字管に通す。この際、ドライアイス-エタノールの温度(196K)よりも低い露点を有する炭化水素はU字管を通過し、一方硫黄化合物はU字管内にトラップされ、濃縮される。十分量の硫黄化合物をU字管内に濃縮した後、U字管の出口をFPD-ガスクロマトグラフのガス導入部に接続し、キャリアーガスを流しながら、冷媒を除去し、U字管を急速に加熱する。U字管内にトラップされていた硫黄化合物は、キャリアーガスによりFPD-ガスクロマトグラフに運ばれ、そこで定量分析される。この方法による検出下限は、濃縮方法にもよるが、100倍濃縮に対して約0.1ppbである。この硫黄濃度の定量分析方法を以下「コールドトラップ法」と言う。

20

## 【0066】

## 実施例2

硝酸銅、硝酸亜鉛および水酸化アルミニウムを1:1:0.3の割合(モル比)で含有する混合水溶液(濃度はそれぞれ0.5mol/l)を、約60 に保った炭酸ナトリウムの水溶液(濃度0.6mol/l)に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた後、沈澱を十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。

30

## 【0067】

次いで、乾燥した沈澱を約280 で焼成し、水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥し、成形助剤(グラファイト)を添加し、直径1/8インチに押し出し成形した。

## 【0068】

次いで、得られた成形物を硝酸ニッケル水溶液(Ni濃度0.2mol/l)に含浸した後、乾燥し、約300 で焼成して、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケル含有量は5重量%であった。この脱硫剤前駆体100ccを充填した脱硫管(脱硫層長20cm)に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度200 で還元することにより、脱硫剤を得た。

40

## 【0069】

この脱硫剤を用いて、表1に示す組成からなる都市ガス(13Aガス)をGHSV=1200h<sup>-1</sup>、水素/都市ガス=0.01(モル比)、圧力0.02kg/cm<sup>2</sup>・G、温度250 の条件下で、脱硫に供した。脱硫後のガス中の硫黄含有量をコールドトラップ法で経時的に測定したところ、8000時間の運転中常に0.1ppb以下であった。

## 【0070】

## 実施例3

硝酸銅および硝酸亜鉛を1:1の割合(モル比)で含有する混合水溶液を、約60 に保った炭酸ナトリウムの水溶液(濃度0.6mol/l)に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた後、沈澱を十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。次いで、乾燥した沈澱を約280 で焼成し、

50

水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥し、成形助剤（グラファイト）を添加し、直径1/8インチに押し出し成形した。

【0071】

次いで、上記で得られた成形物を硝酸鉄水溶液（鉄濃度0.2mol/l）に含浸し、乾燥し、約300℃で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体中の鉄の含有量は、5重量%であった。この脱硫剤前駆体100ccを充填した脱硫管（脱硫層長20cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

【0072】

この脱硫剤を用いて、表1に示される組成からなる都市ガス（13Aガス）をGHSV = 1200h<sup>-1</sup>、水素/都市ガス=0.01（モル比）、圧力0.02kg/cm<sup>2</sup>・G、温度250℃の条件下で、脱硫に供した。

10

【0073】

脱硫後のガス中硫黄含有量をコールドトラップ法で経時的に測定したところ、6000時間の運転中常に0.1ppb以下であった。

【0074】

比較例1

硝酸銅および硝酸亜鉛を1:1の割合（モル比）で含有する混合水溶液を約60℃に保った炭酸ナトリウムの水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下した。生成した沈澱を洗浄し、濾過し、乾燥した後、直径1/8インチに押し出し成形し、約300℃で焼成した。

【0075】

20

次いで、該焼成体100ccを充填した脱硫管（脱硫層長20cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

【0076】

この脱硫剤を用いて、表1に示す組成からなる都市ガス（13Aガス）をGHSV=1200h<sup>-1</sup>、水素/都市ガス=0.01（モル比）、圧力0.02kg/cm<sup>2</sup>・G、温度250℃の条件下で、脱硫に供した。

【0077】

脱硫後のガス中硫黄含有量を経時的に測定したところ、1260時間経過時点で21ppbであり、その後硫黄量は、さらに増加していった。

【0078】

30

比較例2

硝酸銅および硝酸亜鉛を1:1の割合（モル比）で含有する混合水溶液を約60℃に保った炭酸ナトリウムの水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下した。生成した沈澱を洗浄し、濾過し、乾燥し、酸化ニッケル粉末を混合した後、直径1/8インチに押し出し成形し、約300℃で焼成して、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は5重量%であった。

【0079】

次いで、脱硫剤前駆体100ccを充填した脱硫管（脱硫層長30cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度200℃で還元することにより、脱硫剤を得た。

【0080】

40

この脱硫剤を用いて、表1に示す組成からなる都市ガス（13Aガス）をGHSV=1200h<sup>-1</sup>、水素/都市ガス=0.01（モル比）、圧力0.02kg/cm<sup>2</sup>・G、温度250℃の条件下で、脱硫に供した。

【0081】

脱硫後のガス中の硫黄含有量を経時的に測定したところ、2200時間経過時点で、21ppbであり、その後硫黄量は、さらに増加していった。

【0082】

実施例4

硝酸銅、硝酸亜鉛および硝酸アルミニウムを1:1:0.3の割合（モル比）で含有する混合水溶液（濃度はそれぞれ0.5mol/l、0.5mol/lおよび0.15mol/l）を約60℃に保った炭酸ナ

50

トリウムの水溶液（濃度は0.6mol/l）に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた。沈澱を十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。

【0083】

次いで、乾燥した沈澱を約350 で焼成し、水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥し、成形助剤を添加し、直径1/4インチ×長さ1/8インチに打錠成形した。この成形物を硝酸ニッケル水溶液（Ni濃度0.3mol/l）に含浸した後、乾燥し、約300 で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は、7重量%であった。

【0084】

次いで、得られた脱硫剤前駆体1000ccを充填した脱硫管（脱硫層長200cm）に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、約200 で還元することにより、脱硫剤を得た。

10

【0085】

この脱硫剤を用いて、チオフェン0.1mg-S/lを含むヘキサンをLHSV=1.7、水素/ヘキサン=0.3（モル比）、圧力9.5kg/cm<sup>2</sup>・G、温度約370 の条件下で脱硫に供した。

【0086】

得られる脱硫ヘキサンの硫黄含有量を全硫黄分析計（Houston Atlas社製）で経時的に測定したところ、4000時間の運転中常に検出下限（0.005mg-S/l）未満であった。

【0087】

実施例5

実施例4と同様にして調製した脱硫剤を用いて、ベンゾチオフェン0.1mg-S/lを含むヘキサンLHSV=1.7、水素/ヘキサン=0.3（モル比）、圧力9.5kg/cm<sup>2</sup>・G、温度約370 の条件下で脱硫に供した。

20

【0088】

得られる脱硫ヘキサンの硫黄含有量を全硫黄分析計（Houston Atlas社製）で経時的に測定したところ、4000時間の運転中常に検出下限（0.005mg-S/l）未満であった。

【0089】

実施例6

硝酸銅、硝酸亜鉛および水酸化アルミニウムを1:1:0.3（モル比）の割合で含有する混合水溶液を、約60 に保った炭酸ナトリウム水溶液（濃度0.6mol/l）に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせた後、沈澱を十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。

【0090】

次いで、乾燥した沈澱を約280 で焼成し、水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥し、成形剤（グラファイト）を添加し、約1~2mmの顆粒状に成形した。この成形物を硝酸ニッケル水溶液（Ni濃度0.2mol/l）に含浸した後、乾燥し、約300 で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は5重量%であった。この脱硫剤前駆体1ccをマイクロリアクター（内径0.6インチ）に充填し、水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度200 で還元することにより、脱硫剤を得た。

30

【0091】

この脱硫剤を充填した反応管に、表2に示す組成からなる混合ガスをGHSV=2500h<sup>-1</sup>、圧力1kg/cm<sup>2</sup>・G、温度350 の条件で通し、ガスクロマトグラフで出口ガスの組成を分析した。その結果、出口ガス中のCO濃度は1.8体積%であり、メタン化反応による温度上昇はほとんどみられなかった。

40

【0092】

【表2】

窒素	90.0容量%
CO	2.0容量%
水素	8.0容量%

## 【 0 0 9 3 】

## 比較例 3

硝酸銅、硝酸亜鉛および水酸化アルミニウムを1:1:0.3(モル比)の割合で含有する混合水溶液を、約60 に保った炭酸ナトリウム水溶液(濃度0.6mol/l)に攪拌しながら滴下し、沈澱を生じさせたのち、十分に水で洗浄し、濾過し、乾燥した。次いで、これを約280 で焼成し、水に加えてスラリーとした後、濾過し、乾燥した。得られた乾燥混合酸化物に酸化ニッケル粉末を混合し、成形助剤(グラファイト)を添加した後、約1~2mmの顆粒状に成形した。この成形物を乾燥し、約300 で焼成し、脱硫剤前駆体を得た。脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は5重量%であった。

## 【 0 0 9 4 】

この脱硫剤前駆体1ccをマイクロリアクター(内径0.6インチ)に充填し、水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度200 で還元することにより、脱硫剤を得た。

## 【 0 0 9 5 】

この脱硫剤を充填した反応管に、実施例6と同様の条件下に、表2に示す組成からなる混合ガスを通したところ、出口ガス中のCO濃度はほぼ0容量%であり、またメタン化反応による顕著な温度上昇がみられた。

## 【 0 0 9 6 】

## 比較例 4

市販のアルミナ担持ニッケル触媒(ニッケル含有量=20重量%)1ccをマイクロリアクター(内径0.6インチ)に充填し、水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度約200 で還元することにより、脱硫剤を得た。

## 【 0 0 9 7 】

この脱硫剤を充填した反応管に、実施例6と同様の条件下に、表2に示す組成からなる混合ガスを通したところ、出口ガス中のCO濃度はほぼ0体積%であり、またメタン化反応による顕著な温度上昇がみられた。

## 【 0 0 9 8 】

## 比較例 5

硝酸銅、硝酸亜鉛および硝酸ニッケルを1:1:0.3の割合(モル比)で含有する混合水溶液と炭酸ナトリウム水溶液(濃度0.6mol/l)とを約60 に保持した精製水中に攪拌下一定の速度で同時滴下し、共沈により生成した沈澱を洗浄し、濾過し、乾燥した後、これを約280 で焼成した。焼成物を水に加え、スラリーとした後、濾過し、乾燥した。得られた乾燥物に成形助剤(グラファイト)を添加し、約1~2mmの顆粒状に成形した。この脱硫剤前駆体のニッケルの含有量は5重量%であった。

## 【 0 0 9 9 】

この脱硫剤前駆体1ccをマイクロリアクター(内径0.6インチ)に充填し、水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度約200 で還元することにより、脱硫剤を得た。

## 【 0 1 0 0 】

この脱硫剤を充填した反応管に、実施例6と同様の条件下に、表2に示す組成からなる混合ガスを通したところ、出口ガス中のCO濃度は1.5体積%であり、またメタン化反応による温度上昇がみられた。

## 【 0 1 0 1 】

## 比較例 6

硝酸銅、硝酸亜鉛および硝酸アルミニウムを1:1:0.3の割合(モル比)で含有する混合水溶液を約60 に保った炭酸ナトリウム水溶液(濃度0.6mol/l)に攪拌しながら滴下した。生成した沈澱を洗浄し、濾過し、乾燥した後、直径1/4×長さ1/8インチに打錠成形し、約400 で焼成した。該焼成体1000ccを充填した脱硫管(脱硫層長さ200cm)に水素2体積%を含む窒素ガスを流通させ、温度約200 で還元することにより、脱硫剤を得た。

## 【 0 1 0 2 】

この脱硫剤を用いて、チオフェン0.1mg-S/lを含むヘキサンをLHSV=1.7、水素/ヘキサン=0.3(モル比)、圧力9.5kg/cm<sup>2</sup>・G、温度370 の条件下で、脱硫に供した。脱硫後のヘキ

10

20

30

40

50

サン中硫黄含有量を経時的に測定したところ、455時間経過時点で、0.01mg-S/lであり、その後硫黄量は増加していった。

【0103】

実施例7

燃料電池発電システム用原料の脱硫試験を行った。脱硫装置としては、実施例1と同様の製造方法で得られた銅-亜鉛-アルミニウム-ニッケル脱硫剤38リットルを充填した脱硫装置（脱硫層長さ約76cm）を用いた。

【0104】

原燃料として、前記表1に示す成分からなる都市ガス13A（ $12\text{Nm}^3/\text{h}$ 、 $\text{GHSV}=320\text{h}^{-1}$ ）を約200に予熱した後、 $0.1\text{Nm}^3/\text{h}$ の水素を含むリサイクルガスとともに上記脱硫装置に導入し、脱硫した。脱硫されたガスをS/C=3.0、反応温度450（入口）および665（出口）、反応圧力 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ で水蒸気改質反応に供した。

10

【0105】

水蒸気改質された燃料ガスを、市販の低温一酸化炭素変成触媒が充填された熱交換反応器型一酸化炭素変成器において、変成器出口温度190、反応圧力 $0.05\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下に変成した後、燃料電池本体の燃料極に導き、酸化極に導入された空気極中の酸素と反応させて、電気エネルギーを取り出した。

【0106】

脱硫装置出口におけるガス中の硫黄含有量を経時的に測定したところ、20000時間経過後においても、硫黄含有量は0.1ppb以下であって、水蒸気改質触媒は反応開始直後と同様な高い活性を維持しており、燃料電池は正常に作動した。

20

## フロントページの続き

- (74)代理人 100105821  
弁理士 藤井 淳
- (74)代理人 100099911  
弁理士 関 仁士
- (74)代理人 100108084  
弁理士 中野 睦子
- (74)代理人 100109438  
弁理士 大月 伸介
- (74)代理人 100109427  
弁理士 鈴木 活人
- (72)発明者 増田 正孝  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 永瀬 真一  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 高見 晋  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
- (72)発明者 岡田 治  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

審査官 中村 泰三

- (56)参考文献 特開平06-212173(JP,A)  
特開平05-070780(JP,A)  
特開平06-228570(JP,A)  
特開平06-315628(JP,A)  
特開平06-256779(JP,A)  
特表平05-508432(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C10G 29/16  
B01D 53/02  
B01J 20/06