



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1914298 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200580003757. 5

B01J 29/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 01. 27

B01J 29/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 29/70 (2006. 01)

025047/2004 2004. 02. 02 JP

C10G 25/05 (2006. 01)

269391/2004 2004. 09. 16 JP

C10G 55/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2006. 07. 31

JP 2003-49172 A, 2003. 02. 21, 权利要求 1, 说明书第 [0012]、[0024], 实施例 1-5, 表 1.

(86) PCT申请的申请数据

JP 2-132186 A, 1990. 05. 21, 权利要求 1-6, 实施例 1, 2.

PCT/JP2005/001065 2005. 01. 27

(87) PCT申请的公布数据

朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术
1. 石油工业出版社, 2002, 404.

W02005/073348 JA 2005. 08. 11

(73) 专利权人 日本能源株式会社

审查员 王涛

地址 日本东京

(72) 发明人 户井田康宏

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 范征

(51) Int. Cl.

C10G 17/02 (2006. 01)

B01D 15/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

烃油的脱硫方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供以较少的设备成本和运行成本将硫化物降至微量浓度的烃油的脱硫纯化方法。本发明的烃油脱硫方法为, 使含有选自噻吩类、苯并噻吩类和二苯并噻吩类的至少 1 种硫化物的烃油或者还含有芳烃的烃油, 与固体酸催化剂和 / 或负载有过渡金属氧化物的活性炭接触, 进行脱硫。固体酸催化剂较好是由选自硫酸化氧化锆、硫酸化氧化铝、硫酸化氧化锡、硫酸化氧化铁、钨酸化氧化锆和钨酸化氧化锡的固体超强酸催化剂。

1. 烃油的脱硫方法,其特征在于,使含有选自噻吩类、苯并噻吩类和二苯并噻吩类的至少 1 种硫化合物的烃油,与选自氧化硅 / 氧化铝的比值都在 100mol/mol 以下、除质子外的阳离子含量在 5 质量%以下的质子型的八面沸石型沸石、质子型的丝光沸石和质子型的 β 沸石的沸石或选自硫酸化氧化锆、硫酸化氧化铝、硫酸化氧化锡、硫酸化氧化铁、钨酸化氧化锆和钨酸化氧化锡的固体超强酸催化剂接触,进行脱硫。

2. 如权利要求 1 所述的脱硫方法,其特征在于,烃油还含有芳烃,通过使所述烃油与沸石或固体超强酸催化剂接触,使烃油所含的硫化合物之间和 / 或硫化合物与芳烃之间进行反应。

3. 如权利要求 2 所述的脱硫方法,其特征在于,将烃油中的硫化合物以及通过硫化合物之间和 / 或硫化合物与芳烃之间的反应所生成的重质硫化合物,吸附到沸石或固体超强酸催化剂上。

4. 如权利要求 1 所述的脱硫方法,其特征在于,将烃油所含的硫化合物的总浓度脱硫至以硫计 1 重量 ppm 以下。

5. 如权利要求 1 所述的脱硫方法,其特征在于,固体超强酸催化剂的比表面积在 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

6. 如权利要求 1 所述的脱硫方法,其特征在于,烃油以芳烃作为主要成分。

7. 如权利要求 6 所述的脱硫方法,其特征在于,芳烃为选自苯、碳原子数 7 ~ 14 的烷基苯、萘和碳原子数 11 ~ 18 的烷基萘的至少 1 种。

8. 如权利要求 1 所述的脱硫方法,其特征在于,烃油为煤油或轻油。

9. 如权利要求 8 所述的脱硫方法,其特征在于,在使用煤油或轻油作为车载改性燃料的燃料电池汽车中,对该煤油或轻油脱硫。

10. 根据权利要求 8 的脱硫方法获得的煤油,其特征在于,硫含量在 1 重量 ppm 以下,相对于硫总含量的噻吩类、苯并噻吩类和二苯并噻吩类的比例在 10 质量%以下。

11. 根据权利要求 8 的脱硫方法获得的煤油,其特征在于,硫含量在 1 重量 ppm 以下,相对于硫总含量的噻吩类和苯并噻吩类的比例在 10 质量%以下。

12. 如权利要求 1 所述的脱硫方法,其特征在于,烃油为供给燃料电池系统的煤油。

烃油的脱硫方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烃油,特别是苯、甲苯、二甲苯、萘、甲基萘、二甲基萘等芳族烃油或含有前述芳烃的烃油,或者煤油、轻油等的脱硫方法。

背景技术

[0002] 苯类、萘类等芳烃通过从石油和煤焦油分离得到,作为杂质都含有硫化物。这些芳烃被用作各种石油化学制品或中间原料的基本原料,制造这些制品或中间原料时,因为硫化物会成为催化毒物,所以大多需要进行达到 1ppm 以下、较好是 0.5ppm 以下、更好是 0.1ppm 以下的脱硫处理。然而,这些芳烃所含的硫化物为噻吩类、苯并噻吩类、二苯并噻吩类等芳族硫化物,由于沸点等性状类似,因此不易通过蒸馏精密地分离。

[0003] 也研究了以不伴有反应的物理吸附剂吸附除去硫化物的方法(参看专利文献 1),但芳族含量高的烃油所含的硫化物不易吸附除去,硫化物的浓度低的情况下特别困难。还研究了通过伴有反应的化学吸附剂将硫化物以硫的形式吸附除去的方法(参看专利文献 2),但仅是对芳族含量低的石脑油的研究,没有提及噻吩类、苯并噻吩类和二苯并噻吩类。采用加氢纯化的脱硫反应由于是在高温·高压下使用氢的反应,因此不仅存在运行成本和设备成本高的问题,而且存在芳烃自身氢化、分解而生成杂质的问题,特别是硫化物的浓度低的情况下,杂质的生成显著。使用氧化剂的氧化脱硫由于使用过氧化氢等氧化剂和酸催化剂等,而且需要分相,因此存在装置复杂、运行成本和设备成本高的问题。还已知添加无水氯化铝将硫化物均聚或分解除去的方法(参看专利文献 3 和 4),但由于使用无水氯化铝,存在不仅运行成本和设备成本高、而且均聚性或分解性低因而脱硫率低的问题。

[0004] 专利文献 1:日本专利特愿 2003-77594 号说明书

[0005] 专利文献 2:日本专利特开平 2-132186 号公报

[0006] 专利文献 3:日本专利特公昭 47-47021 号公报

[0007] 专利文献 4:日本专利特开昭 63-57539 号公报

[0008] 发明的揭示

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 本发明的课题是提供以较少的设备成本和运行成本将硫化物降至微量浓度的方法。

[0011] 解决课题的方法

[0012] 本发明人为了解决上述课题而认真研究后,想到了可以有效地除去有机硫化物、特别是以硫计减至 1ppm 以下的本发明。即,本发明的烃油脱硫方法为,使含有选自噻吩类、苯并噻吩类和二苯并噻吩类的至少 1 种硫化物的烃油或者还含有芳烃的烃油,与固体酸催化剂和 / 或负载有过渡金属氧化物的活性炭接触,进行脱硫。

[0013] 该脱硫方法中,较好是通过使烃油与固体酸催化剂接触,使烃油所含的硫化物之间和 / 或硫化物与芳烃之间反应,进行脱硫。

[0014] 另外,较好是将烃油中的硫化合物以及烃油所含的硫化合物之间和 / 或硫化合物与芳烃之间的反应所生成的重质硫化合物,吸附到固体酸催化剂和 / 或负载有过渡金属氧化物的活性炭上,将烃油所含的硫化合物的总浓度脱硫至以硫计 1ppm 以下。

[0015] 本发明的烃油脱硫方法所使用的固体酸催化剂较好是选自质子型的八面沸石型沸石、质子型的丝光沸石和质子型的 β 沸石的沸石,更好是这些沸石的氧化硅 / 氧化铝的比值在 100mol/mol 以下,特别是这些沸石的除质子外的阳离子含量在 5 质量%以下。

[0016] 另外,固体酸催化剂更好是由选自硫酸化氧化锆、硫酸化氧化铝、硫酸化氧化锡、硫酸化氧化铁、钨酸化氧化锆和钨酸化氧化锡的固体超强酸构成的催化剂,其比表面积在 100m²/g 以上。

[0017] 此外,本发明的烃油脱硫方法所使用的负载有过渡金属氧化物的活性炭中,过渡金属氧化物较好是氧化铜。

[0018] 本发明的脱硫方法中,所使用的烃油较好是以芳烃作为主要成分,另外,作为该芳烃,较好是选自苯、碳原子数 7 ~ 14 的烷基苯、萘和碳原子数 11 ~ 18 的烷基萘的至少 1 种芳烃,只要含有所述的芳烃,就可以获得本发明的效果。

[0019] 此外,本发明的脱硫方法可以优选地用于煤油或轻油等烃油。特别是,对于使用煤油或轻油作为车载改性燃料的燃料电池汽车,对该煤油或轻油脱硫时,可以适用本发明的脱硫方法。

[0020] 另外,本发明为,将二苯并噻吩类的浓度以硫计在 0.1ppm 以下的煤油用上述的脱硫方法进行脱硫后,供给燃料电池系统,生成燃料电池用氢的燃料电池系统。

[0021] 另外,本发明为,硫含量在 1ppm 以下、相对于硫总含量的噻吩类、苯并噻吩类和二苯并噻吩类的比例在 10% 以下的煤油,或者相对于硫总含量的噻吩类和苯并噻吩类的比例在 10% 以下的煤油。

[0022] 发明的效果

[0023] 如果采用本发明,则可以通过利用固体酸催化剂和 / 或负载有过渡金属氧化物的活性炭,将烃油中的硫化合物、或通过固体酸催化剂等催化机能生成的重质硫化合物吸附到固体酸催化剂和 / 或负载有过渡金属氧化物的活性炭上进行脱硫,所以特别是即使对芳族烃油中的硫化合物,也可以高效地、低成本地进行除去。因此,通过本发明,可以提供特别是硫含量少的煤油、轻油或者含有苯类、萘类等芳烃的烃油。此外,本发明的脱硫方法中的硫化合物的重质化不是将硫化合物烷基化来进行重质化,所以可以不使用烯烃等特别的烷基化剂,而使硫化合物之间和 / 或硫化合物与芳烃之间发生反应。

[0024] 附图的简单说明

[0025] 图 1 是将煤油通过填充了硫酸化氧化锆的柱进行脱硫后、从柱流出的煤油的硫含量的经时变化的示意图。

[0026] 实施发明的最佳方式

[0027] 采用本发明的脱硫方法中,通过固体酸催化剂或负载有过渡金属氧化物的活性炭,可以有效地除去烃油、特别是含有芳烃的烃油中所含的硫化合物。

[0028] 作为可以优选地使用本发明的脱硫方法的烃油,可以例举以苯、甲苯和二甲苯等碳原子数 7 ~ 14 的烷基苯类、萘、甲基萘和二甲基萘等碳原子数 11 ~ 18 的烷基萘类作为主要成分的芳族烃油,特别好是以苯、甲苯、二甲苯、萘、甲基萘、二甲基萘等作为主要成分

的芳族烃油。作为芳烃的含量,可以例举含有较好是在 60 质量%以上、更好是 80 质量%以上。此外,也可以适用于将例如苯、甲苯、二甲苯等精密蒸馏分离前的芳烃馏分。

[0029] 另外,本发明的脱硫方法还可以用于癸烷等链烷烃、煤油和轻油的脱硫。作为燃料电池等的氢源使用烃的情况下,烃所含的硫在氢制造过程中是改性催化剂的催化毒物,所以必须严格除去。本发明的脱硫方法可以将硫化物减少至极微量的浓度,所以将煤油或轻油作为车载改性燃料用于燃料电池汽车的情况下,可以特别优选地使用。特别是,如果使用难以除去的二苯并噻吩类的浓度以硫计在 0.1ppm 以下的煤油,可以更容易地以本发明的脱硫方法进行脱硫。因此,本发明的脱硫方法通过组合到燃料电池系统中,可以使用二苯并噻吩类的浓度低的煤油制造氢供于燃料电池,而不会使氢制造用的改性催化剂中毒。组合本发明的脱硫方法的燃料电池系统可以是固定式的,也可以是移动式的(例如燃料电池汽车等)。

[0030] 煤油是以碳原子数 12 ~ 16 左右的烃作为主体、密度(15℃)为 0.790 ~ 0.850g/cm³、沸点范围为 150 ~ 320℃左右的油。大量含有链烷烃,也含有 0 ~ 30 容量%左右芳烃,还含有 0 ~ 5 容量%左右多环芳族。一般,作为照明用和暖气用·厨房用燃料,为由日本工业标准 JIS K2203 规定的 1 号煤油。作为品质,有闪点 40℃以上、95%馏出温度 270℃以下、硫含量 0.008 质量%以下、发烟点 23mm 以上(寒冷气候用的为 21mm 以上)、铜板腐蚀(50℃、3 小时)1 以下、色度(赛波特色度)+25 以上的规定。通常,硫成分含有数 ppm 到 80ppm 以下,氮成分含有数 ppm 到 10ppm 左右。

[0031] 本发明的脱硫方法对噻吩类和苯并噻吩类的除去与二苯并噻吩类相比更具有显著的效果,因此可以使用二苯并噻吩类含量少的烃油,其中较好是轻质煤油。二苯并噻吩类因为沸点较高,所以可以蒸馏分离除去,也可以通过其它公知的方法除去。

[0032] 轻油是以碳原子数 16 ~ 20 左右的烃作为主体、密度(15℃)为 0.820 ~ 0.880g/cm³、沸点范围为 140 ~ 390℃左右的油。大量含有链烷烃,也含有 10 ~ 30 容量%左右芳烃,还含有 1 ~ 10 容量%左右多环芳族。硫成分含有数 ppm 到 100ppm 以下,氮成分含有数 ppm 到数十 ppm 左右。

[0033] 本发明中所使用的固体酸催化剂催化烃油中的硫化物之间和/或硫化物与芳烃之间的反应(即,噻吩环和苯环的反应等)促进重质硫化物的生成,还同时作为吸附烃油中的硫化物、特别是生成的重质硫化物的吸附剂。本发明中的硫化物的重质化为硫化物之间、或者主要是噻吩环和苯环的反应,所以与在烷基化剂(烯烃等)的存在下用固体酸烷基化石脑油所含的硫化物的重质化方法是不同的,本发明中不需要烯烃等特别的烷基化剂。

[0034] 作为固体酸催化剂,具体可以例举沸石、氧化硅·氧化铝、活性白土等固体酸,以及硫酸化氧化锆、硫酸化氧化铝、硫酸化氧化锡、硫酸化氧化铁、钨酸化氧化锆和钨酸化氧化锡等固体超强酸。

[0035] 固体酸催化剂较好是选自质子型的八面沸石型沸石、质子型的丝光沸石和质子型的 β 沸石中的至少 1 种沸石。特别是,因为这些沸石的氧化硅/氧化铝的比值越小,作为吸附位点的酸量越多,所以氧化硅/氧化铝的比值较好是在 100mol/mol 以下,更好是在 30mol/mol 以下。

[0036] 沸石为通式: $xM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ (其中, n 为阳离子 M 的价数, x 为 1 以下

的数, y 为 2 以上的数, z 为 0 以上的数) 所表示的结晶性水合硅铝酸盐的总称。沸石的结构在国际沸石协会(International Zeolite Association, IZA) 的结构委员会(Structure Commission) 的主页 <http://www.iza-structure.org> 等上有详细的叙述, 是以 Si 或 Al 为中心的 SiO_4 或 AlO_4 四面体结构立体地规则排列的结构。 AlO_4 四面体结构带负电, 所以碱金属或碱土金属等的电荷补偿阳离子保持在细孔或空洞内。电荷补偿阳离子可以容易地与质子等其它阳离子交换。此外, 通过酸处理等, 提高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比, 增加酸强度, 减少固体酸量。酸强度对硫化合物的吸附没有什么影响, 所以较好是不使固体酸量下降。

[0037] 八面沸石型沸石 (FAU) 中, 骨架结构的结构单元为 4 元环、6 元环和 6 元双环。微细孔为三维结构, 入口为由非平面的 12 元环形成的圆形, 晶系为立方晶。八面沸石型的天然沸石、即八面沸石以分子式 $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{29} \cdot \text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384} \cdot 240\text{H}_2\text{O}$ 等表示, 微细孔径为 $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$, 晶胞的大小为 24.74 \AA 。作为八面沸石型的合成沸石, 存在 X 型和 Y 型。NaX 型沸石以 $\text{Na}_{88}[(\text{AlO}_2)_{88}(\text{SiO}_2)_{104}] \cdot 220\text{H}_2\text{O}$ 等表示, 可以吸附有效直径达到 10 \AA 左右的分子。NaY 型沸石可以吸附有效直径达到 8 \AA 左右的分子。本发明优选使用的八面沸石型沸石以通式 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ 表示, 较好是 $X < 1$ 且 $y < 100$, 特别好是 $X < 0.1$ 且 $y < 100$, 更好是 $X < 0.1$ 且 $y < 30$ 。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比较好是在 100mol/mol 以下, 特别好是在 30mol/mol 以下, 更好是在 10mol/mol 以下。钠等除质子外的阳离子的含量较好是在 5 质量% 以下, 更好是在 3 质量% 以下, 特别好是在 1 质量% 以下。

[0038] 丝光沸石 (MOR) 中, 骨架结构的结构单元为 4 元环、5 元环和 8 元环。微细孔为一维结构和三维结构, 入口为由非平面的 12 元环和 8 元环形成的椭圆形, 晶系为斜方晶。作为天然沸石的丝光沸石以分子式 $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 等表示, 微细孔径具有 12 元环的 $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ 的一维结构和 8 元环的 $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ 的三维结构这两种孔道, 两者连接, 晶胞的大小为 $18.1 \times 20.5 \times 7.5 \text{ \AA}$ 。丝光沸石也存在合成沸石。Na 丝光沸石可以吸附有效直径达到 7 \AA 左右的分子。本发明优选使用的丝光沸石以通式 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ 表示, $X < 1$ 且 $y < 100$, 特别好是 $X < 0.1$ 且 $y < 30$ 。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比较好是在 100mol/mol 以下, 特别好是在 30mol/mol 以下, 更好是在 10mol/mol 以下。钠等除质子外的阳离子的含量较好是在 5 质量% 以下, 更好是在 3 质量% 以下, 特别好是在 1 质量% 以下。

[0039] β 沸石 (BEA) 中, 骨架结构的结构单元为 4 元环、5 元环和 6 元环。微细孔为二维结构, 入口为由非平面的 12 元环形成的圆形, 晶系为正方晶。 β 多晶型物 A 以分子式 $\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}$ 等表示, 微细孔径为 $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ 和 $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$, 晶胞的大小为 $12.661 \times 12.661 \times 26.406 \text{ \AA}$ 。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比较好是在 100mol/mol 以下, 特别好是在 30mol/mol 以下, 更好是在 10mol/mol 以下。钠等除质子外的阳离子的含量较好是在 5 质量% 以下, 更好是在 3 质量% 以下, 特别好是在 1 质量% 以下。

[0040] 本发明所使用的沸石的电荷补偿阳离子为质子、即氢, 钠、钾、镁、钙等除质子外的阳离子的含量较好是在 5 质量% 以下, 更好是在 3 质量% 以下, 特别好是在 1 质量% 以下。

[0041] 作为本发明所使用的沸石结晶的性状, 结晶度在 80% 以上、特别好是 90% 以上, 晶粒直径在 $5 \mu\text{m}$ 以下、特别好是 $1 \mu\text{m}$ 以下, 此外, 平均粒径在 $30 \mu\text{m}$ 以下、特别好是 $10 \mu\text{m}$ 以下, 另外, 比表面积在 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特别好是在 $400\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0042] 固体超强酸催化剂是指由比哈密特酸度系数 H_0 为 -11.93 的 100% 硫酸的酸强

度更高的固体酸构成的催化剂,可以例举在由硅、铝、钛、锆、钨、钼、铁等的氢氧化物或氧化物或者石墨、离子交换树脂等构成的载体上附着或负载硫酸根、五氟化铋、五氟化钽、三氟化硼等的催化剂,在氧化锆 (ZrO_2)、氧化锡 (SnO_2)、氧化钛 (TiO_2) 或氧化铁 (Fe_2O_3) 等上负载氧化钨 (WO_3) 的催化剂,以及氟磺酸树脂等。其中,较好是使用本申请人以前提出的将氧化锆、氧化铝、氧化锡、氧化铁或氧化钛用硫酸处理得到的硫酸化氧化锆、硫酸化氧化铝、硫酸化氧化锡、硫酸化氧化铁、硫酸化氧化钛,或者将多种金属氢氧化物和 / 或水合氧化物进行混练混合并烧结等而得到的钨酸化氧化锆、钨酸化氧化锡等。(参看例如日本专利特公昭 59-6181 号公报、日本专利特公昭 59-40056 号公报、日本专利特开平 04-187239 号公报、日本专利特开平 04-187241 号公报、日本专利特开 2566814 号公报、日本专利特开 2992972 号公报、日本专利特开 3251313 号公报、日本专利特开 3328438 号公报、日本专利特开 3432694 号公报、日本专利特开 3517696 号公报、日本专利特开 3553878 号公报、日本专利特开 3568372 号公报。)

[0043] 酸强度 (H_0) 定义为催化剂表面的酸性点向碱给出质子的能力或从碱接受电子对的能力,以 pK_a 值表示,可以通过已知的指示剂法或气体碱吸附法等方法进行测定。例如,可以使用已知 pK_a 值的酸碱指示剂直接测定固体酸催化剂的酸强度。在对硝基甲苯 (pK_a 值:-11.4)、间硝基甲苯 (pK_a 值:-12.0)、对硝基氯苯 (pK_a 值:-12.7)、2,4-二硝基甲苯 (pK_a 值:-13.8)、2,4-二硝基溴苯 (pK_a 值:-14.5)、1,3,5-三氯苯 (pK_a 值:-16.1) 等的干燥环己烷或硫酰氯溶液中浸渍催化剂,如果观察到催化剂表面上的指示剂向酸性色的变色,则为与变色为酸性色的 pK_a 值相同或其以下的值。催化剂着色的情况下,无法通过指示剂测定,所以报道了可以由丁烷、戊烷的异构化活性推定(“表面科学和催化的研究 (Studies in Surface Science and Catalysis)” Vol. 90, ACID-BASE CATALYSIS II, p. 507 (1994))。

[0044] 固体酸催化剂可以直接使用上述沸石或固体超强酸催化剂,但较好是使用含有 30 重量%以上、特别是 60 重量%以上的这些沸石或固体超强酸催化剂的成形体。作为形状,为了加大硫化合物的浓度梯度,在流动式的情况下填充脱硫剂前后容器的压差不增大的范围内,较好是小的形状,特别是球状。球状的情况的大小较好是直径为 0.5 ~ 5mm,特别好是 1 ~ 3mm。圆柱状的情况下,较好是直径为 0.1 ~ 4mm、特别好是 0.12 ~ 2mm,长度为直径的 0.5 ~ 5 倍、特别好是 1 ~ 2 倍。

[0045] 包括固体超强酸催化剂的情况,固体酸催化剂的比表面积对硫化合物的吸附容量影响较大,所以较好是 $100m^2/g$ 以上,更好是 $200m^2/g$ 以上,特别好是 $300m^2/g$ 以上。为了加大硫化合物的吸附容量,细孔直径 10 \AA 以下的细孔容积较好是设为 $0.10ml/g$ 以上,特别好是 $0.20ml/g$ 以上。此外,为了加大硫化合物的细孔内的扩散速度,细孔直径 10 \AA 以上、 $0.1 \mu m$ 以下的细孔容积较好是设为 $0.05ml/g$ 以上,特别好是 $0.10ml/g$ 以上。为了提高成形体的机械强度,细孔直径 $0.1 \mu m$ 以上的细孔容积较好是设为 $0.3ml/g$ 以下,特别好是 $0.25ml/g$ 以下。

[0046] 通常,比表面积、总细孔容积通过氮气吸附法测定,微孔容积通过水银压入法测定。因为简便,通常使用氮气吸附法,在各种文献中有说明。例如鹫尾一裕:岛津评论,48(1),35-49(1991),ASTM(美国材料与试验协会)标准试验方法 D4365-95 等。

[0047] 将沸石制成成形品使用的情况下,如日本专利特开平 4-198011 号公报所述地,可

以成形半成品后进行干燥和烧结,也可以根据需要在沸石粉末中混合粘结剂成形后进行干燥和烧结。

[0048] 作为粘结剂,可以例举例如氧化铝、绿土等粘土,水玻璃等无机质类粘结剂等。这些粘结剂以可以成形的程度使用即可,没有特别限定,相对于原料通常使用 0.05 ~ 30 重量%左右。可以混合氧化硅、氧化铝和其它沸石等无机微粒和活性炭等有机物,提高沸石难以吸附的硫化化合物的吸附性能,或增加中孔和大孔的存在量,从而提高硫化化合物的扩散速度。此外,通过与金属的复合化使吸附性能提高。对于粒子,通常主要是平均直径 0.8 ~ 1.7mm 的不定形,载体的破坏强度在 3.0kg/粒以上、特别是 3.5kg/粒以上时,吸附剂不会发生破坏,所以是理想的。通常,破坏强度通过木屋式片剂破坏强度测定器(富山产业株式会社)等压缩强度测定器进行测定。

[0049] 作为负载有过渡金属氧化物的活性炭所使用的过渡金属氧化物的种类,可以例举银、汞、铜、镉、铅、钼、锌、钴、锰、镍、铂、钯、铁的氧化物。考虑到安全性和经济性等,较好是铜、锌、镍的氧化物。其中,铜不仅便宜,在常温附近到 300℃ 左右的较广的温度范围内保持未进行还原处理的氧化铜的状态,而且即使在不存在氢的情况下也表现出良好的硫化化合物的吸附性能,所以是特别理想的。

[0050] 用作多孔质载体的活性炭为以碳为主要成分的多孔质粒子,比表面积在 500m²/g 以上,较好是在 700m²/g 以上。粒状、纤维状、粉末或成形品的载体都可以使用,较好是制成活性炭的成形品使用。形状可以是粒状、蜂窝状、栅网状、毡状等。通常主要是平均直径 0.8 ~ 1.7mm 的不定形。载体的破坏强度在 3.0kg/粒以上、特别是 3.5kg/粒以上时,吸附剂不会发生破坏,所以是理想的。

[0051] 优选使用的负载氧化铜的活性炭吸附剂负载有铜成分。铜成分相对于吸附剂重量以铜元素的重量计较好是含有 0.1 ~ 30 重量%,特别好是 10 ~ 20 重量%。根据需要,还可以负载除铜之外的成分。作为除铜之外的成分,也可以负载锌和铁,但较好是只负载铜,以吸附剂所含的过渡金属的元素重量计,较好是 70 重量%以上、特别好是 95 重量%以上为铜成分。

[0052] 使固体酸催化剂或负载有过渡金属氧化物的活性炭与烃油接触的方法可以是分批式或流动式的,较好是在容器中填充成形了的固体酸催化剂或负载有过渡金属氧化物的活性炭、使烃油通过的流动式。

[0053] 流动式的情况下,作为接触的条件,压力为常压 ~ 50kg/cm²G,较好是常压 ~ 10kg/cm²G,特别好是 0.1 ~ 3kg/cm²G。流量以 LHSV 计为 0.1 ~ 100hr⁻¹,特别好是 0.5 ~ 20hr⁻¹。固体酸催化剂的情况下,因为伴有生成重质硫化化合物的硫化物之间和 / 或硫化物与芳烃之间的反应,所以进行脱硫处理的温度较好是 10 ~ 200℃,特别好是 30 ~ 100℃。负载有过渡金属氧化物的活性炭的情况下,虽然没有反应,但发生物理吸附,所以较好是适合物理吸附的 150℃ 以下的温度,特别好是 0 ~ 80℃。

[0054] 固体酸催化剂和负载有过渡金属氧化物的活性炭可以分别单独使用,也可以同时使用,固体酸催化剂产生的反应生成物可以通过固体酸催化剂自身、活性氧化铝或活性炭等 1 种以上其它的吸附剂吸附。通过流动式装置同时使用固体酸催化剂及负载有过渡金属氧化物的活性炭和其它吸附剂的情况下,优选的方式是在上游设置固体酸催化剂,在下游设置负载有过渡金属氧化物的活性炭和吸附剂,将固体酸催化剂产生的反应生成物通过下

游的负载有过渡金属氧化物的活性炭和吸附剂除去。此外,可以在用活性炭和吸附剂吸附除去硫化物之前,将由固体酸催化剂重质化了的硫化物通过分馏除去。

[0055] 对于吸附剂,作为吸附剂的预处理,较好是将吸附的微量水分预先除去。如果吸附水分,不仅阻碍硫化物的吸附,而且在刚开始导入烃后从吸附剂脱离的水分会混入烃中。沸石较好是在 130 ~ 500°C、更好是在 350 ~ 450°C 左右进行干燥。活性炭的情况下,如果是空气等氧化气氛下较好是在 100 ~ 200°C 左右进行干燥。在 200°C 以上时,与氧气反应,重量减少,所以是不理想的。另一方面,在氮气等非氧化气氛下可以在 100 ~ 800°C 左右进行干燥。如果在 400 ~ 800°C 进行热处理,有机物和所含氧被除去,吸附性能提高,所以是特别理想的。

[0056] 负载有过渡金属氧化物的活性炭以物理吸附为主,所以可以脱附再生。吸附脱硫后的吸附剂可以通过采用溶剂的清洗、氮气气氛下的加热、减压下的加热等,容易地脱附再生,反复进行使用。特别是,可以通过非氧化气氛下(通常为氮气气氛下)和/或减压下进行加热,在短时间内进行充分的再生。

[0057] 噻吩类是含有 1 个以上的硫原子作为杂原子的杂环化合物中,杂环为五元环或六元环,而且具有芳香性(杂环中具有 2 个以上的双键),并且杂环未与苯环缩合的硫化物及其衍生物。也包括杂环之间缩合的化合物。噻吩是以分子式 C_4H_4S 表示的分子量为 84.1 的硫化物。作为其它的代表性的噻吩类,可以例举甲基噻吩(分子式 C_5H_6S , 分子量为 98.2)、噻喃(分子式 C_5H_6S , 分子量为 98.2)、并噻吩(分子式 $C_6H_4S_2$, 分子量为 140)、四苯基噻吩(分子式 $C_{20}H_{20}S$, 分子量为 388)、二噻吩基甲烷(分子式 $C_9H_8S_2$, 分子量为 180)及它们的衍生物。

[0058] 苯并噻吩类是含有 1 个以上的硫原子作为杂原子的杂环化合物中,杂环为五元环或六元环,而且具有芳香性(杂环中具有 2 个以上的双键),并且杂环与 1 个苯环缩合的硫化物及其衍生物。苯并噻吩也被称为硫茛、硫代香豆酮,是以分子式 C_8H_6S 表示的分子量为 134 的硫化物。作为其它的代表性的苯并噻吩类,可以例举甲基苯并噻吩、二甲基苯并噻吩、三甲基苯并噻吩、四甲基苯并噻吩、五甲基苯并噻吩、六甲基苯并噻吩、甲基乙基苯并噻吩、二甲基乙基苯并噻吩、三甲基乙基苯并噻吩、四甲基乙基苯并噻吩、五甲基乙基苯并噻吩、甲基二乙基苯并噻吩、二甲基二乙基苯并噻吩、三甲基二乙基苯并噻吩、四甲基二乙基苯并噻吩、甲基丙基苯并噻吩、二甲基丙基苯并噻吩、三甲基丙基苯并噻吩、四甲基丙基苯并噻吩、五甲基丙基苯并噻吩、甲基乙基丙基苯并噻吩、二甲基乙基丙基苯并噻吩、三甲基乙基丙基苯并噻吩、四甲基乙基丙基苯并噻吩等烷基苯并噻吩,硫代苯并吡喃(苯并- γ -吡喃,分子式 C_9H_6S , 分子量为 148),二硫代萘(分子式 $C_8H_6S_2$, 分子量为 166)及它们的衍生物。

[0059] 二苯并噻吩类是含有 1 个以上的硫原子作为杂原子的杂环化合物中,杂环为五元环或六元环,而且具有芳香性(杂环中具有 2 个以上的双键),并且杂环与 2 个苯环缩合的硫化物及其衍生物。二苯并噻吩是以分子式 $C_{12}H_8S$ 表示的分子量为 184 的硫化物。已知 4-甲基二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩为加氢纯化中的难脱硫化合物。作为其它的代表性的二苯并噻吩类,可以例举三甲基二苯并噻吩、四甲基二苯并噻吩、五甲基二苯并噻吩、六甲基二苯并噻吩、七甲基二苯并噻吩、八甲基二苯并噻吩、甲基乙基二苯并噻吩、二甲基乙基二苯并噻吩、三甲基乙基二苯并噻吩、四甲基乙基二苯并噻吩、五甲基乙基二苯并

噻吩、六甲基乙基二苯并噻吩、七甲基乙基二苯并噻吩、甲基二乙基二苯并噻吩、二甲基二乙基二苯并噻吩、三甲基二乙基二苯并噻吩、四甲基二乙基二苯并噻吩、五甲基二乙基二苯并噻吩、六甲基二乙基二苯并噻吩、七甲基二乙基二苯并噻吩、甲基丙基二苯并噻吩、二甲基丙基二苯并噻吩、三甲基丙基二苯并噻吩、四甲基丙基二苯并噻吩、五甲基丙基二苯并噻吩、六甲基丙基二苯并噻吩、七甲基丙基二苯并噻吩、甲基乙基丙基二苯并噻吩、二甲基乙基丙基二苯并噻吩、三甲基乙基丙基二苯并噻吩、四甲基乙基丙基二苯并噻吩、五甲基乙基丙基二苯并噻吩、六甲基乙基丙基二苯并噻吩等烷基二苯并噻吩，噻蒎（二硫杂蒎，分子式 $C_{12}H_8S_2$ ，分子量为 216），噻吨（二苯并噻喃，分子式 $C_{13}H_{10}S$ ，分子量为 198）及它们的衍生物。

[0060] 对于噻吩类和苯并噻吩类，含有硫原子作为杂原子的杂环的反应性都高，在固体酸催化剂的存在下，容易发生杂环的裂解、杂环与芳环的反应或者分解。二苯并噻吩类中，噻吩环的两侧结合有苯环，所以与噻吩类和苯并噻吩类相比，反应性较低。

[0061] 因此，不含二苯并噻吩的烃油、例如不含二苯并噻吩类的煤油的脱硫中，固体酸催化剂更加有效。如果将二苯并噻吩类的浓度以硫计在 0.1ppm 以下、较好是在 0.01ppm 以下、更好是在 0.001ppm 以下的煤油通过采用固体酸催化剂的脱硫方法进行脱硫，则含硫量可以减低到极低的浓度。因此，由烃油产生燃料电池用氢的燃料电池系统中，可以不对非常怕硫的改性催化剂产生不良影响，所以本发明的脱硫方法非常适合用于燃料电池系统。

[0062] 以下，通过实施例对本发明进行更具体的说明，但本发明并不局限于这些实施例。

[0063] 实施例 1

[0064] 在用甲苯（特级试剂，纯正化学株式会社制）稀释至 10 质量%的 4.0g 苯并噻吩（特级试剂，东京化成工业株式会社制）中浸渍 1.0g 在 400℃ 下干燥了 3 小时的酸性催化剂 H-Y 型沸石（東ソ一株式会社制 HSZ-330HUA， SiO_2/Al_2O_3 比 6mol/mol，Na 含有率 0.2 质量%，比表面积 550m²/g，晶粒直径 0.2~0.4 μm，粒径 6~8 μm），在室温下放置 36 小时后，取上清液，用气相色谱-质谱分析装置（GC-MS）进行分析。作为硫化合物，除了苯并噻吩类之外，还确认了二苯基丙硫醇、苯基苯并噻吩类和更重质的硫化合物。

[0065] 实施例 2

[0066] 在用癸烷溶剂（特级试剂，纯正化学株式会社制）稀释至 10 质量%的 4.0g 2-甲基噻吩（特级试剂，东京化成工业株式会社制）中浸渍 1.0g 在 400℃ 下干燥了 3 小时的酸性催化剂，在室温下放置 24 小时后，通过对浸渍前后的硫化合物含量进行气相色谱分析，测定吸附剂的吸附容量。作为酸性催化剂，将 SiO_2/Al_2O_3 比不同的 3 种東ソ一株式会社制 H-Y 型沸石（HSZ-320HOA（实施例 2-1）： SiO_2/Al_2O_3 比 5.5mol/mol、Na 含有率 3 质量%、比表面积 550m²/g，HSZ-330HUA（实施例 2-2）： SiO_2/Al_2O_3 比 6.0mol/mol、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 550m²/g，HSZ-390HUD3C（实施例 2-3）： SiO_2/Al_2O_3 比 360mol/mol、Na 含有率 0.03 质量%）、東ソ一株式会社制 H-β 沸石（HSZ-930HOD1A（实施例 2-4）： SiO_2/Al_2O_3 比 27.4mol/mol、Na 含有率 0.02 质量%）制成粉末使用。

[0067] 此外，作为比较例，使用東ソ一株式会社制 NaY 型沸石（HSZ-320NAA（比较例 2-1）， SiO_2/Al_2O_3 比 5.5mol/mol Na 含有率 8 质量%、比表面积 700m²/g）、和光纯药工业社制 NaX 型沸石（F-9（比较例 2-2）， SiO_2/Al_2O_3 比 2.5mol/mol、Na 含有率 12 质量%）、東ソ一株式会社制 KL 型沸石（HSZ-550KOA（比较例 2-3）， SiO_2/Al_2O_3 比 6.1mol/mol、K 含有率 7 质量%、

Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 280m²/g)、東ソ一株式会社制 Na 丝光沸石 (HSZ-642NAA (比较例 2-4), SiO₂/Al₂O₃ 比 18.3mol/mol、Na 含有率 4 质量%、比表面积 360m²/g)、東ソ一株式会社制 K 镁碱沸石 (HSZ-720KOA (比较例 2-5), SiO₂/Al₂O₃ 比 18.2mol/mol、K 含有率 2 质量%、Na 含有率 1 质量%、比表面积 170m²/g)、和光纯药工业社制硅胶 (WAKOGEL-G (比较例 2-6), 比表面积 687m²/g)、Alcoa 公司制活性氧化铝 F-200 (比较例 2-7) (比表面积 350m²/g)、负载氧化铜的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-311 (比较例 2-8), 铜含有率 7.6 质量%、比表面积 264m²/g)、负载氧化镍的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-392 (比较例 2-9), 氧化镍含有率 50 质量%)、氧化锌 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-301H (比较例 2-10), 氧化锌含有率 99 质量%、比表面积 10m²/g) 和活性炭 (Aldrich 公司制 Darco KB (比较例 2-11), 比表面积 1500m²/g), 进行同样的试验。

[0068] 比较例 2-1 ~ 5 的 NaY 型沸石、NaX 型沸石、KL 型沸石、Na 丝光沸石、K 镁碱沸石一般不是酸性催化剂, 是酸性弱 (或无) 的吸附剂。

[0069] [表 1]

[0070]

	催化剂·吸附剂种类	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	吸附容量 [g-S/kg-吸附剂]
实施例 2-1	H-Y 型沸石	5.5	93
实施例 2-2	H-Y 型沸石	6.0	110
实施例 2-3	H-Y 型沸石	360	52
实施例 2-4	H-β 型沸石	27.4	123
比较例 2-1	NaY 型沸石	5.5	91
比较例 2-2	NaX 型沸石	2.5	76
比较例 2-3	KL 型沸石	6.1	36
比较例 2-4	Na 丝光沸石	18.3	16
比较例 2-5	K 镁碱沸石	18.2	5
比较例 2-6	硅胶	-	32
比较例 2-7	氧化铝	-	21
比较例 2-8	负载氧化铜的氧化铝	-	17
比较例 2-9	负载氧化镍的氧化铝	-	15
比较例 2-10	氧化锌	-	4
比较例 2-11	活性炭	-	33

[0071] 实施例 3

[0072] 在用甲苯溶剂 (特级试剂, 纯正化学株式会社制) 稀释至 10 质量%的 4.0g 2-甲基噻吩 (特级试剂, 东京化成工业株式会社制) 中浸渍 1.0g 在 400°C 下干燥了 3 小时的酸性催化剂, 在室温下放置 24 小时后, 通过对浸渍前后的硫化物含量进行气相色谱分析, 测定吸附剂的吸附容量。作为酸性催化剂, 将 SiO₂/Al₂O₃ 比不同的 3 种東ソ一株式会社制 H-Y 型沸石 (HSZ-320HOA (实施例 3-1) : SiO₂/Al₂O₃ 比 5.5mol/mol、Na 含有率 3 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-330HUA (实施例 3-2) : SiO₂/Al₂O₃ 比 6.0mol/mol、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-390HUD3C (实施例 3-3) : SiO₂/Al₂O₃ 比 360mol/mol、Na 含有率 0.03 质量%)、東ソ一株式会社制 H-丝光沸石 (HSZ-640HOA (实施例 3-4) : SiO₂/Al₂O₃ 比 18.3mol/mol、Na 含有率 0.3 质量%、比表面积 380m²/g)、東ソ一株式会社制 H-β 沸石 (HSZ-930HOD1A (实施例 3-5) : SiO₂/Al₂O₃ 比 27.4mol/mol、Na 含有率 0.02 质量%) 制成粉末使用。

[0073] 此外, 作为比较例, 使用東ソ一株式会社制 NaY 型沸石 (HSZ-320NAA (比较例 3-1),

SiO₂/Al₂O₃ 比 5.5mol/mol、Na 含有率 8 质量%、比表面积 700m²/g) -、和光纯药工业社制 NaX 型沸石 (F-9 (比较例 3-2), SiO₂/Al₂O₃ 比 2.5mol/mol、Na 含有率 12 质量%)、東ソ一株式会社制 KL 型沸石 (HSZ-550KOA (比较例 3-3), SiO₂/Al₂O₃ 比 6.1mol/mol、K 含有率 7 质量%、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 280m²/g)、東ソ一株式会社制 Na 丝光沸石 (HSZ-642NAA (比较例 3-4), SiO₂/Al₂O₃ 比 18.3mol/mol、Na 含有率 4 质量%、比表面积 360m²/g)、東ソ一株式会社制 K 镁碱沸石 (HSZ-720KOA (比较例 3-5), SiO₂/Al₂O₃ 比 18.2mol/mol、K 含有率 2 质量%、Na 含有率 1 质量%、比表面积 170m²/g)、和光纯药工业社制硅胶 (WAKOGEL-G (比较例 3-6), 比表面积 687m²/g)、Alcoa 公司制活性氧化铝 F-200 (比较例 3-7) (比表面积 350m²/g)、负载氧化铜的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-311 (比较例 3-8), 铜含有率 7.6 质量%、比表面积 264m²/g)、负载氧化镍的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-392 (比较例 3-9), 氧化镍含有率 50 质量%)、氧化锌 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-301H (比较例 3-10), 氧化锌含有率 99 质量%、比表面积 10m²/g) 和活性炭 (Aldrich 公司制 Darco KB (比较例 3-11), 比表面积 1500m²/g), 进行同样的试验。

[0074] [表 2]

[0075]

	催化剂・吸附剂种类	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	吸附容量 [g-S/kg-吸附剂]
实施例 3-1	H-Y 型沸石	5.5	85
实施例 3-2	H-Y 型沸石	6.0	122
实施例 3-3	H-Y 型沸石	360	8
实施例 3-4	H-丝光沸石	18.3	70
实施例 3-5	H-β 型沸石	27.4	120
比较例 3-1	NaY 型沸石	5.5	0
比较例 3-2	NaX 型沸石	2.5	3
比较例 3-3	KL 型沸石	6.1	1
比较例 3-4	Na 丝光沸石	18.3	1
比较例 3-5	K 镁碱沸石	18.2	0
比较例 3-6	硅胶	-	1
比较例 3-7	氧化铝	-	2
比较例 3-8	负载氧化铜的氧化铝	-	1
比较例 3-9	负载氧化镍的氧化铝	-	1
比较例 3-10	氧化锌	-	0
比较例 3-11	活性炭	-	5

[0076] 实施例 4

[0077] 在用癸烷溶剂 (特级试剂, 纯正化学株式会社制) 稀释至 10 质量% 的 4.0g 苯并噻吩 (特级试剂, 东京化成工业株式会社制) 中浸渍 1.0g 在 400°C 下干燥了 3 小时的酸性催化剂, 在室温下放置 24 小时后, 通过对浸渍前后的硫化物含量进行气相色谱分析, 测定吸附剂的吸附容量。作为酸性催化剂, 将 SiO₂/Al₂O₃ 比不同的 3 种東ソ一株式会社制 H-Y 型沸石 (HSZ-320HOA (实施例 4-1) : SiO₂/Al₂O₃ 比 5.5mol/mol、Na 含有率 3 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-330HUA (实施例 4-2) : SiO₂/Al₂O₃ 比 6.0mol/mol、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-390HUD3C (实施例 4-3) : SiO₂/Al₂O₃ 比 360mol/mol、Na 含有率 0.03 质量%)、東ソ一株式会社制 H-β 沸石 (HSZ-930HOD1A (实施例 4-4) : SiO₂/Al₂O₃ 比 27.4mol/mol、Na 含有率 0.02 质量%) 制成粉末使用。

[0078] 此外, 作为比较例, 使用東ソ一株式会社制 KL 型沸石 (HSZ-550KOA (比较例 4-1),

SiO₂/Al₂O₃ 比 6.1mol/mol、K 含有率 7 质量%、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 280m²/g)、東ソ一株式会社制 Na 丝光沸石 (HSZ-642NAA (比较例 4-2), SiO₂/Al₂O₃ 比 18.3mol/mol、Na 含有率 4 质量%、比表面积 360m²/g)、東ソ一株式会社制 K 镁碱沸石 (比较例 4-3) (SiO₂/Al₂O₃ 比 18.2mol/mol、K 含有率 2HSZ-720KOA, SiO₂/Al₂O₃ 比 18.2、Na 含有率 1 质量%、比表面积 170m²/g)、和光纯药工业社制硅胶 (WAKOGEL-G (比较例 4-4), 比表面积 687m²/g)、Alcoa 公司制活性氧化铝 F-200 (比较例 4-5) (比表面积 350m²/g)、负载氧化铜的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-311 (比较例 4-6), 铜含有率 7.6 质量%、比表面积 264m²/g)、负载氧化镍的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-392 (比较例 4-7), 氧化镍含有率 50 质量%) 和氧化锌 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-301H (比较例 4-8), 氧化锌含有率 99 质量%、比表面积 10m²/g), 进行同样的试验。

[0079] [表 3]

[0080]

	催化剂・吸附剂种类	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	吸附容量 [g-S/kg- 吸附剂]
实施例 4-1	H-Y 型沸石	5.5	73
实施例 4-2	H-Y 型沸石	6.0	76
实施例 4-3	H-Y 型沸石	360	25
实施例 4-4	H-β 型沸石	27.4	37
比较例 4-1	KL 型沸石	6.1	27
比较例 4-2	Na 丝光沸石	18.3	4
比较例 4-3	K 镁碱沸石	18.2	2
比较例 4-4	硅胶	-	34
比较例 4-5	氧化铝	-	23
比较例 4-6	负载氧化铜的氧化铝	-	22
比较例 4-7	负载氧化镍的氧化铝	-	15
比较例 4-8	氧化锌	-	5

[0081] 实施例 5

[0082] 在用甲苯溶剂 (特级试剂, 纯正化学株式会社制) 稀释至 10 质量%的 4.0g 苯并噻吩 (特级试剂, 东京化成工业株式会社制) 中浸渍 1.0g 在 400℃ 下干燥了 3 小时的酸性催化剂, 在室温下放置 24 小时后, 通过对浸渍前后的硫化物含量进行气相色谱分析, 测定吸附剂的吸附容量。作为酸性催化剂, 将 SiO₂/Al₂O₃ 比不同的 3 种東ソ一株式会社制 H-Y 型沸石 (HSZ-320HOA (实施例 5-1): SiO₂/Al₂O₃ 比 5.5mol/mol、Na 含有率 3 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-330HUA (实施例 5-2): SiO₂/Al₂O₃ 比 6.0mol/mol、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-390HUD3C (实施例 5-3): SiO₂/Al₂O₃ 比 360mol/mol、Na 含有率 0.03 质量%) 制成粉末使用。

[0083] 此外, 作为比较例, 使用東ソ一株式会社制 NaY 型沸石 (HSZ-320NAA (比较例 5-1), SiO₂/Al₂O₃ 比 5.5mol/mol、Na 含有率 8 质量%、比表面积 700m²/g)、和光纯药工业社制 NaX 型沸石 (F-9 (比较例 5-2), SiO₂/Al₂O₃ 比 2.5mol/mol、Na 含有率 12 质量%)、東ソ一株式会社制 KL 型沸石 (HSZ-550KOA (比较例 5-3), SiO₂/Al₂O₃ 比 6.1mol/mol、K 含有率 7 质量%、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 280m²/g)、東ソ一株式会社制 Na 丝光沸石 (HSZ-642NAA (比较例 5-4), SiO₂/Al₂O₃ 比 18.3mol/mol、Na 含有率 4 质量%、比表面积 360m²/g)、東ソ一株式会社制 K 镁碱沸石 (HSZ-720KOA (比较例 5-5), SiO₂/Al₂O₃ 比 18.2mol/mol、K 含有率 2 质量%、Na 含有率 1 质量%、比表面积 170m²/g)、和光纯药工业社制硅胶 (WAKOGEL-G (比较例

5-6), 比表面积 $687\text{m}^2/\text{g}$ 、Alcoa 公司制活性氧化铝 F-200 (比较例 5-7) (比表面积 $350\text{m}^2/\text{g}$)、负载氧化铜的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 MK-311 (比较例 5-8), 铜含有率 7.6 质量%、比表面积 $264\text{m}^2/\text{g}$)、负载氧化镍的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-392 (比较例 5-9), 氧化镍含有率 50 质量%)、氧化锌 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-301H (比较例 5-10), 氧化锌含有率 99 质量%、比表面积 $10\text{m}^2/\text{g}$) 和活性炭 (Aldrich 公司制 Darco KB (比较例 5-11), 比表面积 $1500\text{m}^2/\text{g}$), 进行同样的试验。

[0084] [表 4]

[0085]

	催化剂・吸附剂种类	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比	吸附容量 [g-S/kg- 吸附剂]
实施例 5-1	H-Y 型沸石	5.5	46
实施例 5-2	H-Y 型沸石	6.0	78
实施例 5-3	H-Y 型沸石	360	3
比较例 5-1	NaY 型沸石	5.5	0
比较例 5-2	NaX 型沸石	2.5	13
比较例 5-3	KL 型沸石	6.1	0
比较例 5-4	Na 丝光沸石	18.3	0
比较例 5-5	K 镁碱沸石	18.2	0
比较例 5-6	硅胶	-	2
比较例 5-7	氧化铝	-	3
比较例 5-8	负载氧化铜的氧化铝	-	8
比较例 5-9	负载氧化镍的氧化铝	-	4
比较例 5-10	氧化锌	-	0
比较例 5-11	活性炭	-	2

[0086] 实施例 6

[0087] 在用甲苯溶剂 (特级试剂, 纯正化学株式会社制) 稀释至 100 质量 ppm 的 6.0g 噻吩 (特级试剂, 东京化成工业株式会社制) 中浸渍 1.0g 在 400°C 下干燥了 3 小时的酸性催化剂, 在 50°C 放置 4 小时后, 通过对浸渍前后的硫化物含量用燃烧氧化 - 紫外荧光法分析硫含量, 测定吸附剂的吸附容量。作为酸性催化剂, 将 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比不同的 3 种東ソ一株式会社制 H-Y 型沸石 (HSZ-320HOA (实施例 6-1) : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 $5.5\text{mol}/\text{mol}$ 、Na 含有率 3 质量%、比表面积 $550\text{m}^2/\text{g}$, HSZ-330HUA (实施例 6-2) : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 $6.0\text{mol}/\text{mol}$ 、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 $550\text{m}^2/\text{g}$, HSZ-390HUD3C (实施例 6-3) : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 $360\text{mol}/\text{mol}$ 、Na 含有率 0.03 质量%)、東ソ一株式会社制 H- β 沸石 (HSZ-930HOD1A (实施例 6-4) : $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 $27.4\text{mol}/\text{mol}$ 、Na 含有率 0.02 质量%) 制成粉末使用。

[0088] 此外, 作为比较例, 使用和光纯药工业社制 NaX 型沸石 (F-9 (比较例 6-1), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 $2.5\text{mol}/\text{mol}$ 、Na 含有率 12 质量%)、负载氧化铜的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-311 (比较例 6-2), 铜含有率 7.6 质量%、比表面积 $264\text{m}^2/\text{g}$)、负载氧化镍的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-392 (比较例 6-3), 氧化镍含有率 50 质量%) 和氧化锌 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-301H (比较例 6-4), 氧化锌含有率 99 质量%、比表面积 $10\text{m}^2/\text{g}$), 进行同样的试验。

[0089] [表 5]

[0090]

	催化剂・吸附剂种类	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比	吸附容量 [mg-S/kg- 吸附剂]
实施例 6-1	H-Y 型沸石	5.5	22

实施例 6-2	H-Y 型沸石	6.0	52
实施例 6-3	H-Y 型沸石	360	19
实施例 6-4	H-β 型沸石	27.4	40
比较例 6-1	NaX 型沸石	2.5	17
比较例 6-2	负载氧化铜的氧化铝	-	12
比较例 6-3	负载氧化镍的氧化铝	-	9
比较例 6-4	氧化锌	-	4

[0091] 实施例 7

[0092] 在用甲苯溶剂（特级试剂，纯正化学株式会社制）稀释至 10 质量 ppm 的 6.0g 噻吩（特级试剂，东京化成工业株式会社制）中浸渍 1.0g 在 400℃ 下干燥了 3 小时的酸性催化剂，在 50℃ 放置 4 小时后，通过对浸渍前后的硫化物含量用燃烧氧化-紫外荧光法分析硫含量，测定吸附剂的吸附容量。作为酸性催化剂，将 SiO₂/Al₂O₃ 比不同的 3 种東ソ一株式会社制 H-Y 型沸石 (HSZ-320HOA (实施例 7-1) :SiO₂/Al₂O₃ 比 5.5mol/mol、Na 含有率 3 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-330HUA (实施例 7-2) :SiO₂/Al₂O₃ 比 6.0mol/mol、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-390HUD3C (实施例 7-3) :SiO₂/Al₂O₃ 比 360mol/mol、Na 含有率 0.03 质量%)、東ソ一株式会社制 H-β 沸石 (HSZ-930HOD1A (实施例 7-4) :SiO₂/Al₂O₃ 比 27.4mol/mol、Na 含有率 0.02 质量%) 制成粉末使用。

[0093] 此外，作为比较例，使用和光纯药工业社制 NaX 型沸石 (F-9 (比较例 7-1)，SiO₂/Al₂O₃ 比 2.5mol/mol、Na 含有率 12 质量%)、负载氧化铜的氧化铝（オリエントキヤタリスト公司制 NK-311 (比较例 7-2)，铜含有率 7.6 质量%、比表面积 264m²/g)、负载氧化镍的氧化铝（オリエントキヤタリスト公司制 NK-392 (比较例 7-3)，氧化镍含有率 50 质量%) 和氧化锌（オリエントキヤタリスト公司制 NK-301H (比较例 7-4)，氧化锌含有率 99 质量%、比表面积 10m²/g)，进行同样的试验。

[0094] [表 6]

[0095]

	催化剂・吸附剂种类	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	吸附容量 [mg-S/kg-吸附剂]
实施例 7-1	H-Y 型沸石	5.5	1.8
实施例 7-2	H-Y 型沸石	6.0	6.6
实施例 7-3	H-Y 型沸石	360	1.2
实施例 7-4	H-β 型沸石	27.4	6.3
比较例 7-1	NaX 型沸石	2.5	1.8
比较例 7-2	负载氧化铜的氧化铝	-	0.9
比较例 7-3	负载氧化镍的氧化铝	-	0.9
比较例 7-4	氧化锌	-	0.0

[0096] 实施例 8

[0097] 在用甲苯溶剂（特级试剂，纯正化学株式会社制）稀释至 1 质量 ppm 的 9.0g 噻吩（特级试剂，东京化成工业株式会社制）中浸渍 1.0g 在 400℃ 下干燥了 3 小时的酸性催化剂，在 50℃ 放置 4 小时后，通过对浸渍前后的硫化物含量用燃烧氧化-紫外荧光法分析硫含量，测定吸附剂的吸附容量。作为酸性催化剂，将 SiO₂/Al₂O₃ 比不同的 3 种東ソ一株式会社制 H-Y 型沸石 (HSZ-320HOA (实施例 8-1) :SiO₂/Al₂O₃ 比 5.5mol/mol、Na 含有率 3 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-330HUA (实施例 8-2) :SiO₂/Al₂O₃ 比 6.0mol/mol、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 550m²/g, HSZ-390HUD3C (实施例 8-3) :SiO₂/Al₂O₃ 比 360mol/mol、Na 含有率

0.03 质量%)、東ソ一株式会社制 H-β 沸石 (HSZ-930HOD1A (实施例 8-4) :SiO₂/Al₂O₃ 比 27.4mol/mol、Na 含有率 0.02 质量%) 制成粉末使用。

[0098] 此外,作为比较例,使用和光纯药工业社制 NaX 型沸石 (F-9 (比较例 8-1), SiO₂/Al₂O₃ 比 2.5mol/mol、Na 含有率 12 质量%)、负载氧化铜的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-311 (比较例 8-2), 铜含有率 7.6 质量%、比表面积 264m²/g)、负载氧化镍的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-392 (比较例 8-3), 氧化镍含有率 50 质量%) 和氧化锌 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-301H (比较例 8-4), 氧化锌含有率 99 质量%、比表面积 10m²/g), 进行同样的试验。

[0099] [表 7]

[0100]

	催化剂・吸附剂种类	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	吸附容量 [mg-S/kg- 吸附剂]
实施例 8-1	H-y 型沸石	5.5	0.4
实施例 8-2	H-Y 型沸石	6.0	0.9
实施例 8-3	H-Y 型沸石	360	0.0
实施例 8-4	H-β 型沸石	27.4	0.9
比较例 8-1	NaX 型沸石	2.5	0.3
比较例 8-2	负载氧化铜的氧化铝	-	0.3
比较例 8-3	负载氧化镍的氧化铝	-	0.0
比较例 8-4	氧化锌	-	0.1

[0101] 实施例 9

[0102] 在 9.0g 苯 (纯苯, 日石油化学株式会社制, 硫含量 0.38 质量 ppm) 中浸渍 1.0g 在 400℃ 下干燥了 3 小时的酸性催化剂, 在 50℃ 放置 5 小时后, 通过对浸渍前后的硫化物含量用燃烧氧化-紫外荧光法分析硫含量, 测定吸附剂的吸附容量。作为酸性催化剂, 将東ソ一株式会社制 H-Y 型沸石 (HSZ-330HUA (实施例 9-1) :SiO₂/Al₂O₃ 比 6.0mol/mol、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 550m²/g)、東ソ一株式会社制 H-β 沸石 (HSZ-930HOD1A (实施例 9-2) :SiO₂/Al₂O₃ 比 27.4mol/mol、Na 含有率 0.02 质量%) 制成粉末使用。

[0103] 此外,作为比较例,使用東ソ一株式会社制 NaY 型沸石 (HSZ-320NAA (比较例 9-1), SiO₂/Al₂O₃ 比 5.5mol/mol、Na 含有率 8 质量%、比表面积 700m²/g)、和光纯药工业社制 NaX 型沸石 (F-9 (比较例 9-2), SiO₂/Al₂O₃ 比 2.5mol/mol、Na 含有率 12 质量%)、東ソ一株式会社制 KL 型沸石 (HSZ-550KOA (比较例 9-3), SiO₂/Al₂O₃ 比 6.1mol/mol、K 含有率 7 质量%、Na 含有率 0.2 质量%、比表面积 280m²/g)、Alcoa 公司制活性氧化铝 F-200 (比较例 9-4) (比表面积 350m²/g)、负载氧化铜的氧化铝 (オリエントキヤタリスト公司制 NK-311 (比较例 9-5), 铜含有率 7.6 质量%、比表面积 264m²/g), 进行同样的试验。

[0104] [表 8]

[0105]

	催化剂·吸附剂种类	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	脱硫率 [%]	吸附容量 [mg-S/kg—吸附剂]
实施例 9-1	H-Y 型沸石	6.0	24	0.8
实施例 9-2	H-β 型沸石	27.4	29	1.0
比较例 9-1	NaY 型沸石	5.5	11	0.4
比较例 9-2	NaX 型沸石	2.5	13	0.5
比较例 9-3	KL 型沸石	6.1	5	0.2
比较例 9-4	氧化铝	-	11	0.4
比较例 9-5	负载氧化铜的氧化铝	-	16	0.5

[0106] 实施例 10

[0107] 在 9.0g 苯（纯苯，日矿石油化学株式会社制，硫含量 0.78 质量 ppm）中浸渍 1.0g

在 150℃ 下干燥了 3 小时的吸附剂,在 10℃ 放置 48 小时以上后,通过对浸渍前后的硫化物含量用燃烧氧化-紫外荧光法分析硫含量,测定吸附剂的吸附容量。作为吸附剂,使用负载氧化铜的活性炭(东洋 CCI 公司制 NSR-1(实施例 10-1):铜负载量 12.7 质量%,比表面积 790m²/g)、活性炭(Aldrich 公司制 DarcoKB(比较例 10-1),比表面积 1500m²/g)。

[0108] [表 9]

[0109]

	催化剂·吸附剂种类	脱硫率 [%]	吸附容量 [mg-S/kg-吸附剂]
实施例 10-1	负载氧化铜的活性炭	42	3.0
比较例 10-1	活性炭	18	1.3

[0110] 实施例 11

[0111] 在 20g 煤油(ジヤパンエナジー公司制,沸点范围 158.5 ~ 270.0℃,5% 馏出点 170.5℃,10% 馏出点 175.0℃,20% 馏出点 181.5℃,30% 馏出点 188.0℃,40% 馏出点 194.5℃,50% 馏出点 202.5℃,60% 馏出点 211.0℃,70% 馏出点 221.0℃,80% 馏出点 232.0℃,90% 馏出点 245.5℃,95% 馏出点 256.5℃,97% 馏出点 263.5℃,密度(15℃)0.7982g/ml,芳族含量 17.5 容量%,饱和含量 82.5 容量%,含硫量 13.3ppm,苯并噻吩类 8.8ppm,二苯并噻吩类 4.5ppm,含氮量 1ppm 以下)中浸渍 1.0g 固体超强酸催化剂,在 10℃ 放置 24 小时以上后,对浸渍前后的硫化物含量用燃烧氧化-紫外荧光法分析硫含量。作为固体超强酸催化剂,使用硫酸化氧化锆·氧化铝(比表面积 162m²/g,细孔容积 0.305ml/g,中央细孔径 56.4 Å,氧化锆 59wt%,氧化铝 31wt%,硫 2.9wt%)、钨酸化氧化锆·氧化铝(比表面积 101m²/g,细孔容积 0.302ml/g,中央细孔径 95.0 Å,氧化锆 53wt%,氧化铝 25wt%,钨酸 20wt%)、硫酸化氧化铝(比表面积 300m²/g,细孔容积 0.601ml/g,中央细孔径 58.9 Å,硫含有率 4.0wt%)、硫酸化氧化锡(比表面积 177m²/g,细孔容积 0.113ml/g,中央细孔径 26.7 Å)的粒子。此外,作为比较例,使用活性氧化铝(アルコア公司制 F-200,比表面积 350m²/g),进行同样的实验。

[0112] [表 10]

[0113]

	催化剂·吸附剂种类	脱硫后的硫含量 [wtppm]	脱硫率 [%]
实施例 11-1	硫酸化氧化锆	2.6	80.5
实施例 11-2	钨酸化氧化锆	3.8	71.4
实施例 11-3	硫酸化氧化铝	2.8	78.9
实施例 11-4	硫酸化氧化锡	2.6	80.5
比较例 11-1	活性氧化铝	11.3	15.0

[0114] 实施例 12

[0115] 在 4g 与实施例 11 中使用的煤油相同的煤油中浸渍 1.0g 固体超强酸催化剂,在 10℃ 放置 24 小时以上后,对浸渍前后的硫化物含量用燃烧氧化-紫外荧光法分析硫含量。作为固体超强酸催化剂,使用与实施例 11 相同的催化剂。

[0116] [表 11]

[0117]

	催化剂·吸附剂种类	脱硫后的硫含量 [wtppm]	脱硫率 [%]
实施例 12-1	硫酸化氧化锆	0.9	93.4

实施例 12-2	钨酸化氧化锆	0.1	99.2
实施例 12-3	硫酸化氧化铝	0.2	98.6
实施例 12-4	硫酸化氧化锡	0.3	98.0

[0118] 实施例 13

[0119] 通过 Agilent Technologies 公司制气相色谱 - 感应耦合等离子体光谱 - 质谱分析装置 (GC-ICP-MS) 对使用钨酸化氧化锆脱硫至 0.3ppm 的煤油中残存的硫化合物的种类进行分析。噻吩类和苯并噻吩类在检出限 2ppb 以下, 残存的主要的硫化合物为二苯并噻吩类。可以确认本发明对噻吩类和苯并噻吩类的去除是非常有效的。

[0120] 实施例 14

[0121] 在长 300mm、内容积 27ml 的柱中填充 25g 硫酸化氧化锆, 在室温和 70°C 下以 1ml/min 通过与实施例 11 中使用的煤油相同的煤油, 进行脱硫。从柱流出的煤油的含硫量的经时变化示于图 1。了解到经过较长时间, 硫成分被去除。此外, 对从柱流出的煤油的硫化合物的种类通过气相色谱 (GC) - 化学发光检测器 (硫化学发光检测器; SCD, Sulfur Chemiluminescence Detector) 进行分析后, 所有的样本中都未检出苯并噻吩类, 残存的硫化合物只有二苯并噻吩类, 可以确认本发明对苯并噻吩类的去除特别有效。

[0122] 产业上利用的可能性

[0123] 如果采用本发明的脱硫方法, 则通过利用固体酸催化剂和 / 或负载有过渡金属氧化物的活性炭, 发挥固体酸催化剂和负载有过渡金属氧化物的活性炭的催化能力和吸附能力, 对煤油、轻油、特别是即便芳族烃油中的硫化合物都可以高效地、低成本地除去。因此, 特别是可以制造硫含量少的煤油·轻油, 同样可以制造硫含量极少的苯类、萘类等芳烃, 供作各种石油化学制品或中间原料的基本原料。

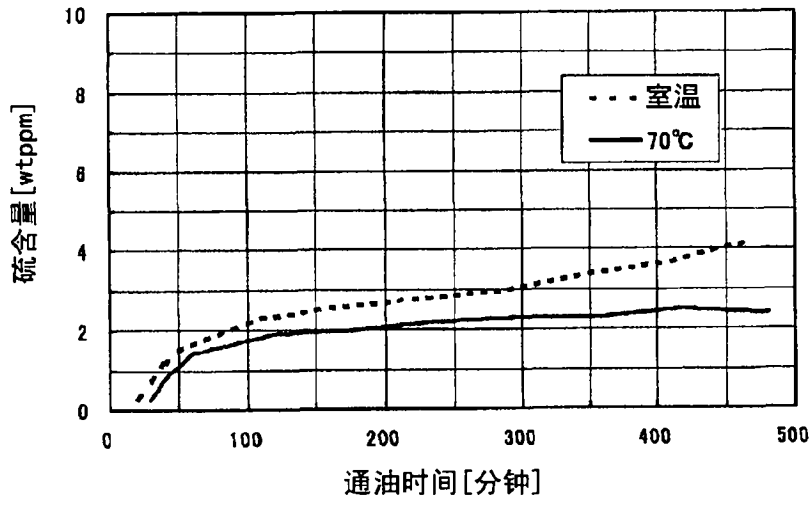


图 1