

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5127115号  
(P5127115)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C 1 0 L</b>	<b>3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 0 L 3/00 B
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/22</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J 23/22 M
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/42</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J 23/42 M
<b>C 0 1 B</b>	<b>3/38</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 1 B 3/38 G
<b>H 0 1 M</b>	<b>8/06</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 M 8/06 G

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-557406 (P2004-557406)	(73) 特許権者	308009565
(86) (22) 出願日	平成15年12月2日(2003.12.2)		バスフ・カタリスツ・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2006-509075 (P2006-509075A)		アメリカ合衆国ニュージャージー州079
(43) 公表日	平成18年3月16日(2006.3.16)		32フローナムパーク・キャンパスドライブ100
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/038060	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開番号	W02004/050549		特許業務法人小田島特許事務所
(87) 国際公開日	平成16年6月17日(2004.6.17)	(72) 発明者	ランパート, ジョーダン・ケイ
審査請求日	平成18年12月1日(2006.12.1)		アメリカ合衆国ニュージャージー州088
(31) 優先権主張番号	10/308, 356		40メトウシエン・ニューマンストリート
(32) 優先日	平成14年12月3日(2002.12.3)		266
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	シヨア, ローレンス
前置審査			アメリカ合衆国ニュージャージー州088
			17エディソン・ペリーロード17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素を部分酸化により脱硫する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素ガスを脱硫する方法であって、前記炭化水素ガスが炭化水素とイオウ化合物を含んでなり、

(a) 前記炭化水素ガスのO<sub>2</sub>含量を増加させて、前記炭化水素ガス中のO<sub>2</sub>/Cモル比を0.01~0.3未満の範囲内に設定し；

(b) 前記炭化水素ガスを酸化触媒と接触させて、前記イオウ化合物の少なくとも一部をSO<sub>x</sub>に酸化し；次に

(c) 前記SO<sub>x</sub>をSO<sub>x</sub>の吸着能のある吸着剤と接触させて、前記SO<sub>x</sub>の少なくとも一部を前記吸着剤上に吸着させる

ことを含んでなる方法。

【請求項2】

前記酸化触媒が貴金属、酸化バナジウム、酸化セリウム、または卑金属酸化物を含んでなる請求項1に記載の方法。

【請求項3】

O<sub>2</sub>/Cモル比を0.01~0.08の範囲内に設定するために、前記炭化水素ガスのO<sub>2</sub>含量を増加させる段階を行う請求項1に記載の方法。

【請求項4】

O<sub>2</sub>/Cモル比を0.01~0.04の範囲内に設定するために、前記炭化水素ガスのO<sub>2</sub>含量を増加させる段階を行う請求項1に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記炭化水素ガスが前記酸化触媒と接触する場合に 200 - 600 の温度範囲内にある請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

炭化水素ガスを脱硫する方法であって、前記炭化水素ガスが炭化水素、イオウ化合物および  $O_2$  を含んでなり、前記炭化水素ガスが 0.01 ~ 0.3 未満の範囲内の  $O_2 / C$  モル比 を有し、

a) 前記炭化水素ガスを酸化触媒と接触させて、前記イオウ化合物の少なくとも一部を  $SO_x$  に選択的に酸化し；次に

b) 前記  $SO_x$  を  $SO_x$  の吸着能のある吸着剤と接触させて、前記  $SO_x$  の少なくとも一部を前記吸着剤上に吸着させる

ことを含んでなる方法。

10

## 【請求項 7】

前記酸化触媒が貴金属、酸化バナジウム、酸化セリウム、または卑金属酸化物を含んでなる請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記炭化水素ガスの  $O_2 / C$  モル比が 0.01 ~ 0.04 未満の範囲内 である請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記炭化水素ガスの  $O_2 / C$  モル比が 0.01 ~ 0.08 の範囲内 である請求項 6 に記載の方法。

20

## 【請求項 10】

前記炭化水素ガスが前記酸化触媒と接触する場合に 200 - 600 の温度範囲内にある請求項 6 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は炭化水素ガス流中のイオウ化合物含量を低減させるための改善された系に関する。特に、本明細書に述べる脱硫系を使用して、例えばこの炭化水素を引き続いて改質するのに許容可能な量までこのガス流中の無機および有機イオウ化合物の存在を低減させ得る。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

炭化水素、例えばメタンの触媒の存在下での部分酸化は、合成ガスとして当業界で知られている一酸化炭素と水素の混合物を製造するための魅力的な経路である。炭化水素の部分酸化は発熱反応であり、そしてメタンがこの炭化水素である場合には、次の反応 (1) により進行する。

## 【0003】



水素と合成ガスのもう一つの重要な源はメタンなどの炭化水素の水蒸気改質に由来する。触媒による水蒸気改質は吸熱的であり、そしてメタンがこの炭化水素である場合には、次の反応 (2) により進行する。

40

## 【0004】



炭化水素流を有用なガス状成分に改質する前に例えば上記の反応 (1) および (2) のいずれかにより炭化水素流からのガス状イオウ化合物、例えば硫化水素 ( $H_2S$ )、硫化カルボニル ( $CO S$ )、メルカプタン ( $R-SH$ )、および硫化物 ( $R^1-S-R^2$ ) の量を低減させることはよく知られていることであり、そして望ましい。環境汚染、または水蒸気改質触媒、水性ガス転化反応触媒などの触媒の被毒 (すなわち、不活性化) を回避するために、多数の用途、例えば燃料電池は、ガス流 (例えば、ナフサ、液体石油ガス (

50

LPG)、都市ガスなど)中のこのガス状イオウ化合物を実用的な程度に低い量まで低減させることを必要とする。比較的高濃度の天然起源の複雑な有機イオウ化合物、またはメルカプタンおよび硫化物などの臭気剤として添加されるイオウ化合物が存在するために、燃料、例えば天然ガス、ガソリン、ディーゼル燃料、ナフサ、燃料油、LPGおよび類似の炭化水素燃料はプロセス用燃料源として有用でないこともある。

#### 【0005】

炭化水素流の脱硫は燃料電池における水素生成およびその使用に特にメリットがある。固定燃料電池発電装置により使用される慣用の燃料処理系は、(特許文献1)に述べられているものなどの加熱水蒸気改質装置を含む。このような燃料処理系においては、イオウは慣用の水素脱硫技術により除去され、これはプロセス用水素源としてしかるべき量の再循環に通常依存する。この再循環水素は有機イオウ化合物と合体して、触媒床内で硫化水素を形成する。次に、この硫化水素は酸化亜鉛床を使用し、硫化亜鉛を形成することにより除去される。一般的な水素脱硫法は(特許文献2)に詳しく開示されている。燃料流中のイオウ化合物を水素添加分解により例えば350~400の温度において例えばNi-MoまたはCo-Mo触媒の存在下で分解し、その後生成H<sub>2</sub>SはZnO床上例えば300~400の温度で吸収される、水素化脱硫を含む多数のこのような先行技術の方法がある。しかしながら、これらの方法においては、処理された流れの中に残存するH<sub>2</sub>Sの量はしばしば高過ぎ、例えば1ppmv以上である。低濃度のガス状イオウ化合物が水蒸気改質用ニッケルベースの触媒を不活性化することはよく知られている。加えて、処理されるガスからこのイオウ化合物を除去するためには、水素をこのガス流に供給しなければならない。水素源が再循環の形の製品ガスである場合には、これは電力形成工程の全体の効率を低減させる。

#### 【0006】

このガス流を液体スクラバー、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、またはアミンに通すことにより、ガス流から硫化水素も除去されてきた。液体スクラバーは大きくて重く、そして大きな薬品の在庫を必要とする。この塩基洗浄用薬品の持ち越しを防止するためには、この製品ガスの洗浄をしばしば必要とする。

#### 【0007】

炭化水素ガス流からイオウ化合物を除去するための更に別の方法は、イオウ種を捕捉する吸着剤に直接にガス流を通すことを含む。この吸着法は穏やかな温度および大気圧で運転されるが、吸着剤の大量の在庫が必要とされる。天然ガスに対しては、妥当な運転時間、例えば1年間で大量の1つ以上の吸着剤、通常2.5キロワットの平均電気出力(kWe)の燃料電池に対して20リットルまでの合計容積を必要とする。更には、天然ガスの組成変動によって、適切な吸着剤および床サイズの選択は複雑で、コストのかかるものになる。LPGに対しては、LPG中のイオウ濃度が潜在的に高く、そしてLPG炭化水素による吸着妨害があることにより、吸着による脱硫は特に困難である。

【特許文献1】米国特許第5,516,344号明細書

【特許文献2】米国特許第5,292,428号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は炭化水素原料からイオウ化合物を除去するための方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

この方法は、全般的には炭化水素フィードを化学量論以下の量の酸素含有ガスと共に酸化触媒の上に通し、この炭化水素を実質的に酸化せずにこの炭化水素フィード中のイオウ化合物の少なくとも一部をSO<sub>x</sub>に転化することを含む。この酸化触媒の下流に配置された吸着剤はこの炭化水素フィードからSO<sub>x</sub>化合物を捕捉し、除去する。一旦脱硫されたならば、この炭化水素フィードは水素などの所望の製品に改質され得る。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 0 】

本明細書で詳述する方法は、気化液体炭化水素を含みガス状イオウ化合物を含有するいかなるガス状炭化水素の脱硫にも使用され得る。この方法はメタン、天然ガス、LPGを含む軽質炭化水素の関連ガスまたは他の源を脱硫するのに特に好適である。この点において、用語「軽質炭化水素」は1～5個の炭素原子を有する炭化水素を指す。この方法は、メルカプタンおよび硫化物などの有機イオウ化合物、および硫化水素、硫化カルボニル、および二硫化炭素などの無機イオウ化合物の形でイオウ濃度を20ppmVのオーダーで含有する可能性のあるメタンの天然起源の埋蔵品を転化するのに適用され得る。LPGフィードは200ppmVまでのこれらのイオウ化合物を含有する可能性がある。改質触媒の被毒および製造される合成ガスの最終使用に悪影響を及ぼすことを避けるために、この炭化水素フィードのイオウ含量は100ppbV未満、好ましくは10ppbV未満でなければならない。

10

## 【 0 0 1 1 】

この方法の一つの態様によれば、酸素( $O_2$ )を脱硫対象の炭化水素原料に導入し、そしてこの混合物を酸化触媒と接触させる。空気を酸素源として使用してもよい。酸化触媒を接触させる時にイオウ化合物の $SO_x$ への酸化が有利になるように、 $O_2/C$ 比を設定する。例えば、この炭化水素がメタンの場合には、この $O_2/C$ 比がメタン部分酸化反応(1)に関して化学量論的な値に近づくにしたがって、イオウ化合物が水素と反応することにより、 $H_2S$ 形成が始まり、 $SO_x$ 形成にとってかわる。それゆえ、反応(1)を制限し、そしてイオウ化合物の $SO_x$ への選択的酸化を有利にするように、炭化水素フィードに対する酸素濃度を制御する。

20

## 【 0 0 1 2 】

本発明の方法においてこの触媒と接触させるガス状混合物は、通常、複数の異なるイオウ含有化合物を含んでなる。有機および無機の両方のイオウ含有化合物が存在してもよい。存在してもよい無機イオウ化合物の例は硫化水素、硫化カルボニル、および二硫化炭素を含む。メルカプタンおよび硫化物などの有機イオウ含有化合物も処理対象の炭化水素流中に含有されてもよい。

## 【 0 0 1 3 】

この炭化水素フィード中のイオウ含有化合物の含量は広範に変わることができ、そして通常、イオウ(S)含量の形で0.05～170ppmVの範囲にある。天然ガスに対しては、0.1～10ppmVのイオウ含量がより通常である。LPGに対しては、10～170ppmVのイオウ化合物含量がより通常である。天然起源の埋蔵品から直接に得られる炭化水素原料は前述の上限よりも著しく上のイオウ化合物含量を有してもよく、そして本明細書に述べるイオウ除去処理によりメリットを得る。

30

## 【 0 0 1 4 】

この炭化水素原料、酸素および関連のガスおよびこのイオウ含有化合物は、好ましくは触媒との接触の前によく混合される。

## 【 0 0 1 5 】

酸素含有ガス、好ましくは空気を添加し、炭素に対する酸素の好適な比を設定するのに十分な量で炭化水素フィードと混合して、イオウ化合物を選択的酸化し、炭化水素の水素への部分酸化を最少限とする。この方法においては、このイオウ化合物は $SO_x$ に優先的に転化され、下流で吸着剤により容易に捕捉され得る。過剰空気の添加は炭化水素の酸化と水素の形成を生じ、次に酸化亜鉛または他の好適な吸着剤により捕捉可能である硫化水素を形成させる。このように、炭素に対する酸素の比に依存して、 $SO_x$ および $H_2S$ の両方の種が触媒を出るガス中に存在し得、そして $SO_x$ および $H_2S$ 吸着剤の組み合わせ物を用いて下流で捕捉される。

40

## 【 0 0 1 6 】

この炭化水素流の酸素含量は化学量論以下であることが特徴である。これが意味するものは、この炭化水素原料中に存在する炭素(C)原子に対する分子状酸素( $O_2$ )含量の比が反応(1)の完結に必要なとされるもの未満、すなわち0.5未満であるということ

50

ある。好ましくは、この炭素に対する酸素比は0.3未満、更に好ましくは0.01~0.08である。0.04以上の $O_2/C$ 比では $H_2S$ の形成が徐々に増加する。それゆえ、最も好ましくは、 $O_2/C$ 比は0.04を超えてはならない。この炭化水素フィード中の $O_2/C$ 比が空気または何らかの他の酸素源を添加せずに本明細書で考えられる化学量論以下の範囲内である場合には、より高い $O_2/C$ 比を考えられる範囲内に設定するために酸素をなお添加してもよいが、追加の酸素を導入する必要はない。

**【0017】**

この方法を大気圧で有効に運転してもよい。しかしながら、何らかの炭化水素ガス、特に気化された液体ガスは高圧で供給されるので、本発明の方法を大気圧よりも著しく上の圧力である高圧で運転してもよい。このように、この方法をLPGの蒸気圧で運転してもよい。

10

**【0018】**

この方法をいかなる好適な温度でも運転してもよい。しかしながら、商業規模の運転に必要とされる転化量を得るためには、この方法における汎用の圧力の条件下でフィードガスを触媒に高温で接触させることが必要である。したがって、この方法は好ましくは少なくとも200の温度で運転される。好ましくは、この運転温度は200~600の範囲に、更に好ましくは250~400の範囲にある。275~375の範囲の温度が特に好適である。

**【0019】**

この工程の間このフィード混合物をいかなる好適なガス空間速度でも供給してもよい。高ガス空間速度を適用し得るのは本発明の方法の利点である。このような、この方法に対する通常の空間速度は1,000~50,000/時の範囲に、更に好ましくは5,000~20,000/時の範囲にある。

20

**【0020】**

この組成物が汎用の反応条件下で炭化水素フィード中に含有されるイオウ化合物を $SO_x$ に接触酸化できる限り、この方法での使用に好適な触媒組成は特に限定されない。好ましい酸化触媒は、触媒的に活性な成分として元素の周期律表のV I I I族から選択される金属、およびまたはクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅および亜鉛の酸化物などの卑金属酸化物を含む。この方法での使用に更に好ましい触媒は、パラジウム、白金およびロジウムから選択される金属、および/または鉄、コバルト、および銅の酸化物などの卑金属酸化物を含んでなる。酸化バナジウムおよび酸化セリウムなどの他の既知の酸化触媒も使用し得る。

30

**【0021】**

この触媒的に活性な金属は最も好適には担体上に担持される。好適な担体材料は当業界でよく知られ、そして耐火物酸化物、例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化タングステン、およびこれらの混合物を含む。少なくとも2種のカチオンを含んでなる耐火物酸化物である混合耐火物酸化物もこの触媒の担体材料として使用し得る。

**【0022】**

この触媒的に活性な金属を当業界でよく知られた手法により担体上に堆積し得る。この担体上にこの金属を堆積するための最も好適な手法は含浸であり、この担体材料を触媒的に活性な金属の化合物の溶液と接触させ、続いて乾燥し、そしてこの得られた材料を仮焼することを通常含んでなる。

40

**【0023】**

この触媒(触媒的に活性な材料および担体)は好ましくはイオウ耐性である。この説明の目的には、「イオウ耐性の」はこの触媒がイオウの存在下で運転し続けることを意味する。

**【0024】**

この触媒は触媒的に活性な金属を必要とされる活性レベルに達するのに好適ないかなる量で含んでなってもよい。通常、この触媒は、0.01~20重量%の、好ましくは0.02~10重量%の、更に好ましくは0.1~7.5重量%の範囲の量でこの活性な金属

50

を含んでなる。

【0025】

この反応物とこの触媒の間の接触を設定するために、この方法においていかなる好適な反応形態も適用し得る。一つの好適な形態は触媒をガス流により流動化されている粒子の形で使用する流動床である。この方法での使用に好ましい反応形態は、反応域内で触媒を固定配置で保持する固定床反応形態である。触媒ペレットは、当業界でよく知られた固定床の反応技術を用いて保持された固定床形態中で使用し得る。別法としては、固定配置は触媒をモノリス構造体の形で含んでなってもよい。好適なモノリス構造体は耐火物酸化物のモノリスおよびセラミックフォームを含む。

【0026】

この炭化水素ガス流中のイオウ化合物を $SO_x$ 生成物に酸化した後、これらのイオウ酸化物はこの炭化水素流から除去される。このことは、吸着性捕捉剤を酸化工程の下流に配置し、それにより $SO_x$ 生成物を吸着剤と接触させて、炭化水素流からイオウ酸化物を捕捉し、除去することにより行われる。汎用の条件において $SO_x$ の吸着能がある限りこの吸着剤材料は特に限定されないが、このイオウ酸化物捕捉剤は、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物および/または卑金属(Fe、Ni、Cu、Zn)酸化物を好ましくは含んでなり、この酸化物はシリカ、アルミナなどの多孔性材料上に好ましくは担持される。 $H_2S$ が形成される条件下では、この捕捉剤は酸化亜鉛などのいかなる有効な $H_2S$ 吸着材料も更に含んでなってもよい。この $SO_x$ および $H_2S$ 吸着剤材料の形は特別に限定されない。好ましい形はペレットおよびウオッシュコートされたモノリス構造体を含む。

【0027】

好ましい態様においては、この脱硫炭化水素流は例えば上記の反応(1)あるいは(2)のいずれかあるいは両方により一酸化炭素および/または水素に改質される。純粋な水素流は燃料電池において発電用に特別な用途を有する。燃料電池を運転するための水素製造の議論は、「The generation of hydrogen for the solid polymer membrane fuel cell」, Robert J. Farrauto, Engelhard Corp., March 13, 2000においてなされ、C. R. Acad. Sci. Paris, Serielle, Chimie / Chemistry 3 (2000) 573 - 575で発表されている。

【0028】

燃料電池の運転の原理は単純である。水素ガスは電導性炭素上に堆積されたPtから構成される陽極において水素イオンに接触的に電解酸化される。このプロトンはプロトン交換膜と呼ばれるスルホン酸のフルオロポリマー膜を通過する。炭素上のPtの陰極においては、空気からの $O_2$ は接触的に電解還元され、そしてこのプロトンと結合して、 $H_2O$ を生成する。この電子は外部回路を流れる。この電池は直列に積層されて、高電圧を生じる。

【0029】

処理される炭化水素の改質により製造される一酸化炭素および水素の混合物は、例えばフィッシャー・トロプシュ合成による炭化水素の合成、または含酸素化合物、例えばメタノールの合成における使用に特に好適である。一酸化炭素と水素の混合物をこのような製品に転化する方法は当業界でよく知られている。

[実施例]

【実施例1】

【0030】

ガスクロマトグラフィ(GC)を使用して、部分酸化触媒への入口および出口を分析する。この入口ガスは、メタンおよび各々16 ppmVの $CO_2$ 、エチルメルカプタン、硫化ジメチル、およびテトラヒドロチオフェンを含む。この触媒は20%  $ZrO_2$ を含浸した $SiO_2$ 上に担持された白金(Pt/20%  $ZrO_2$  -  $SiO_2$ )触媒(80g/フィート<sup>3</sup> Pt)である。このフィード中の炭素に対する $O_2$ の比が0.02となるよう

10

20

30

40

50

に、このガスに空気を添加する。フィードガスと空気の混合物を275の入口温度および20,000/時の空間速度でこの触媒に通す。この圧力は大気圧である(1気圧)。この触媒の出口のGC分析(図)はこのフィード中の有機イオウ化合物がすべて無機イオウ化合物に転化されることを示す。GC-MS分析により唯一のイオウ化合物のSO<sub>2</sub>が生成したことが更に確認される。

【実施例2】

【0031】

この実施例においては、実施例1と同一の濃度のイオウ化合物を含有する同一のメタンフィードに同一のO<sub>2</sub>/C比で空気を供給し、そして実施例1と同一の触媒および条件により処理する。30%Cs/アルミナ捕捉剤をこの触媒の下流に配置する。この捕捉剤を1g/インチ<sup>3</sup>の装填量でモノリス上に担持し、3000/時の空間速度で運転する。この捕捉剤の出口温度を370で測定する。26時間後に破過を観測するまで、Cs捕捉剤の出口でイオウは観察されなかった(<10ppbS)。このCs/アルミナ捕捉剤は100gCs/アルミナ捕捉剤当り2.7gSのSO<sub>2</sub>捕捉能力を有するものである。

10

【実施例3】

【0032】

この実施例においては、実施例1に使用したのと同じの酸化触媒によりメタンの脱硫を行う。このメタンフィード流中には各々5.25ppmVのCOS、エチルメルカプタン、硫化ジメチルおよびテトラヒドロチオフエンを含んでいた。入口温度、空間速度およびO<sub>2</sub>/C比は実施例1と同一であった。5.9gS/100g捕捉剤の捕捉能力を有する20%K/アルミナの下流捕捉剤を使用して、酸化されたイオウ種を捕捉した。最初の35時間の間この触媒に対して20,000/時の空間速度で試験を行った。運転時間の最後の1時間の間、触媒を10,000/時で運転した。36時間運転後に捕捉能力が使い果たされるまで、この捕捉剤の出口でイオウは検出されない。

20

【実施例4】

【0033】

この実施例はメタン-プロパン混合物中の有機イオウの高い濃度におけるイオウ化合物の転化率および相互転化率を例示する(表1)。天然ガスはメタンおよび低濃度の重質炭化水素、例えばエタン、プロパン、ブタンなどから構成されるものである。この実施例においては、メタンはプロパン、二酸化炭素、および空気と組み合わせられて、81%メタン、3%プロパン、4%CO<sub>2</sub>、8.6%空気の組成物を与える。得られるO<sub>2</sub>/C比は0.02である。各々16.7ppmVの硫化カルボニル、エチルメルカプタン、硫化ジメチル、およびテトラヒドロチオフエンでイオウ化合物をこの混合物に添加する。Pt装填量が68g/フィート<sup>3</sup>であることを除いて、この触媒は実施例1で使用したものに類似し、20,000/時で運転する。この捕捉剤は20%K/アルミナの1/8"ペレットから構成され、1510/時の空間速度で運転される。この全イオウ濃度が有機炭素に対して150ppmWであることを注目されたい。これは天然ガス中のイオウの最大濃度よりも5~6倍高い。COSおよびエチルメルカプタンは出口でいかなる時間においても検出されなかった([S]<0.005ppmV)。本発明者らはこのチオフエンがテトラヒドロチオフエンの脱水素生成物であると仮定している。イオウ化合物はこの捕捉剤の下流で325で127時間までのいかなる運転時間においても検出されない。

30

40

【0034】

【表 1】

表 1

運転時間 (時間:分)	触媒入口 温度 (°C)	出口 DMS (ppmV)	DMS 転化率%	出口 t H t (ppmV)	t H t 転化率%	出口 チオフェン (ppmV)	全出口 S (ppmV)	全S 転化率%
24:45	275	0.056	99.7	0.013	99.9	0.002	0.071	99.9
49:00	275	0.055	99.7	0.018	99.9	0.002	0.075	99.9
73:18	275	0.248	98.5	0.183	98.9	0.023	0.455	99.3
97:30	275	0.496	97.0	0.479	97.1	0.055	1.03	98.4
121:20	275	0.248	98.5	0.229	98.6	0.025	0.50	99.2
23:14	300	ND	100	ND	100	ND	ND	100
47:00	300	ND	100	ND	100	ND	ND	100
71:46	300	0.007	100	ND	100	ND	0.007	100
96:02	300	0.015	99.9	<0.010	100	ND	0.017	99.9
125:53	300	0.008	100	ND	100	0.025	0.033	100

10

## 【実施例 5】

## 【0035】

この実施例は非貴金属触媒 ( $V_2O_5$ ) を用いるメタン中のイオウ化合物の転化率を例示する。この触媒は BASF (O4-115) の Cs で促進した  $V_2O_5$  触媒の破碎ペレットであり、空間速度 = 1500 / 時で運転される。この触媒の下流の捕捉剤はモノリスに担持した 20% K / アルミナ 1g / インチ<sup>3</sup> であり、1880 / 時で運転される。このガス組成は 89% メタン、8.6% 空気、 $N_2$  (空気からの  $N_2$  を含まない) であり;  $O_2$  / 有機 C = 0.020 である。イオウ種および濃度は各々 12.5 ppmV の COS、エチルメルカプタン (EM)、硫化ジメチル (DMS)、テトラヒドロチオフェン (t H t) である。全イオウ濃度は有機炭素に対して 112 ppmW である。これは天然ガス中のイオウの予期される最大濃度よりも 3 ~ 4 倍高い。COS およびエチルメルカプタンは出口でいかなる時間においても検出されなかった ( $[S] < 0.005$  ppmV)。15 分後に各温度で GC 分析を行う。本発明者らはこのチオフェンがテトラヒドロチオフェンの脱水素生成物であると仮定している。250 における見掛けの転化率および 325 までの破過 S 濃度の増加は、250 における触媒上の吸着と、それに続く温度の増加に伴う脱着によるものである。

20

30

## 【0036】

## 【表 2】

表 2

触媒入口 温度 (°C)	出口 DMS 濃度 (ppmV)	DMS 転化率%	出口 t H t 濃度 (ppmV)	t H t 転化率%	出口 チオフェン 濃度 (ppmV)	全出口 S 濃度 (ppmV)	全S 転化率%
250	0.49	96.1	0.003	99.9	1.65	2.16	95.7
275	2.27	81.8	0.072	99.4	2.27	4.62	90.8
300	3.00	76.0	0.258	97.9	2.25	5.52	89.9
325	2.59	79.3	0.094	99.2	2.04	4.72	90.6
350	1.62	87.0	<0.010	100	1.72	3.35	93.3
400	0.701	94.4	ND	100	0.72	1.42	97.2
425	0.316	97.5	ND	100	0.38	0.70	98.6
450	0.021	99.8	ND	100	0.14	0.16	99.7

40

## 【実施例 6】

## 【0037】

この実施例はメタン中での 275 におけるイオウ化合物の転化率に及ぼす空間速度の影響を例示する。ある用途に対しては、燃料電池は負荷に追従する必要があり、したがって系が出力を調整して、負荷要求に合わせて天然ガスの流量を変える必要がある。通常の

50

負荷追従は8のターンダウン比を必要とする。このデータは24時間の間15分ごとに得られる分析値の平均値である。この触媒は実施例1におけるものと同じである(Pt/20%ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>、80g/フィート<sup>3</sup>Pt)。捕捉剤：1g/インチ<sup>3</sup>でモノリス上に担持した20%K/アルミナ、1880/時；イオウ種および濃度：各々12.5ppmVのCOS、エチルメルカプタン(EM)、硫化ジメチル(DMS)、テトラヒドロチオフェン(tHt)；ガス組成：87%メタン、0.1%~0.2%ヘキサン、8.6%空気、1.5%CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>(空気からのN<sub>2</sub>を含まず)；O<sub>2</sub>/有機C=0.020。コメント：全イオウは有機炭素に対して112ppmWである。COSおよびエチルメルカプタンは運転時には検出されなかった([S]<0.005ppmV)。触媒入口温度=275

10

イオウ破過は検出可能量以下であった(<5ppbV)。全イオウ入口濃度を50ppmVまで上げ、そして空間速度を40,000/時とした場合、僅かなS破過(<30ppbV)が観察された。20,000/時および50ppmVSにおいては、破過は観察されなかった。

【0038】

【表3】

表3

空間速度 (1/時)	出口DMS 濃度 (ppmV)	DMS 転化率%	出口tHt 濃度 (ppmV)	tHt 転化率%	全出口 S濃度 (ppmV)	全S 転化率%
5,000	ND	100	ND	100	100	100
10,000	ND	100	ND	100	100	100
20,000	ND	100	ND	100	100	100
40,000	0.010	99.9	0.010	99.9	0.020	99.96

20

【実施例7】

【0039】

この実施例はLPGの脱硫を指向する。天然ガスのイオウ含量に対してLPGのイオウ含量が高く、そしてLPGの酸化が比較的容易であることにより、LPGに対する接触脱硫の条件は、天然ガスに対する条件とは異なる。プロパンと5%プロピレンとの混合物を各々15ppmVのCOS、エチルメルカプタン、硫化ジメチルおよびテトラヒドロチオフェン(プロパン+プロピレンに対して65と80重量パーセントパーミリオン(ppmW)の間)によりドーピングした。0.03~0.05の範囲の種々の燃料に対する酸素比でこのガス混合物を空気と組み合わせ、そしてこの工程を275~325の範囲の種々の入口温度で運転した。Cs/アルミナの下流捕捉剤を使用した。20,000/時(触媒)および3,000/時(捕捉剤)の空間速度を使用した。表4は脱硫の条件および結果を示す。この系は0.6ppmV未満のイオウ破過を達成する。

30

【0040】

【表4】

表4

触媒入口 温度 (°C)	O <sub>2</sub> /C 比	出口DMS 濃度 (ppmV)	DMS 転化率%	出口tHt 濃度 (ppmV)	tHt 転化率%	出口 チオフェン 濃度 (ppmV)	全出口 S濃度 (ppmV)	全S 転化率%
300	0.03	1.4	91	0.23	98	1.6	3.2	95
300	0.04	0.23	98	0.07	99	0.02	0.32	99
300	0.05	0.29	98	0.022	100	0.13	0.44	99
325	0.04	0.25	98	0.02	100	0.11	0.38	99
350	0.04	0.36	98	0.01	100	0.21	0.58	99

40

【実施例8】

【0041】

50

入口イオウ濃度を70 ppmWから120 ppmW (プロパン+プロピレンに対する重量パーセント；これは空気・炭化水素混合物に対して100 ppmVに等しい)まで増加させたことを除いて、LPGの脱硫を例示する実施例7を繰り返した。0.04のO<sub>2</sub>/C比、300の入口温度および10,000~20,000/時の間で変化する空間速度を使用した。イオウ破過の結果を表5に示す。

【0042】

【表5】

表5

空間速度 (1/時)	運転時間 (時:分)	出口DMS 濃度 (ppmV)	DMS 転化率%	出口tHt 濃度 (ppmV)	tHt 転化率%	出口チオフェン 濃度 (ppmV)	全出口 S濃度 (ppmV)	全S 転化率%
20,000	0:15	3.1	88	0.7	97	1.6	5.5	78
20,000	1:20	2.8	89	0.5	98	1.0	4.3	83
20,000	2:20	2.5	90	0.5	98	0.8	3.8	85
10,000	0:45	1.3	95	0.1	100	0.7	2.2	91
10,000	1:50	0.8	97	0.1	100	0.5	1.4	94
10,000	2:50	0.6	98	0.0	100	0.4	1.1	96

10

【0043】

低空間速度では、脱硫は90%以上であるが、イオウ破過は1~2 ppmVであり、それに対して要求される出口S濃度は0.1 ppmV以下 (> 99.9%転化率)である。

【実施例9】

20

【0044】

実施例8に示すように、LPG中のイオウの濃度が高く、そしてLPGの空気に対する反応性が増加しているために、LPG脱硫はメタンと異なる課題を呈する。したがって、実施例8の方法を異なる触媒を用いて行った。このように、実施例8の条件下でPt/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>+Pt/CeO<sub>2</sub>の触媒配合物を使用した。

【0045】

【表6】

表6

空間速度 (1/時)	運転時間 (時:分)	出口DMS 濃度 (ppmV)	DMS 転化率%	出口tHt 濃度 (ppmV)	tHt 転化率%	出口チオフェン 濃度 (ppmV)	全出口 S濃度 (ppmV)	全S 転化率%
20,000	0:15	2.0	92	0.6	98	1.7	4.4	96
10,000	0:45	0.6	98	0.2	99	1.5	2.3	98

30

【0046】

選択率の変化が観察されるが、全S破過の変化はない。

【実施例10】

【0047】

酸化触媒が1:1Pt:Pd/WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>(85g/フィート<sup>3</sup>全貴金属)であることを除いて、実施例8を行った。この新鮮な触媒は300以上で大量のH<sub>2</sub>Sを生成する。ZnOなどのH<sub>2</sub>S捕捉剤を含む捕捉剤配合物を用いれば、プロセスガス出口流からこのH<sub>2</sub>Sを除去することができることを注目されたい。温度を275まで低下させると、この触媒性能は劇的に改善する。しかしながら、運転時間と共に、この触媒は275で活性を失う。高温で運転することにより、この性能は回復する。この表中の値は平均の触媒出口濃度を表す。メチルメルカプタンがこの触媒上に形成され、そして保持時間から同定される。

40

【0048】

【表 7】

表 7

運転時間 (時:分)	触媒入口 濃度 (°C)	出口 H <sub>2</sub> S (ppmV)	メチル メルカプタン (ppmV)	出口 DMS (ppmV)	出口 tHt (ppmV)	出口 チオフェン (ppmV)	全出口 S (ppmV)	全S 転化率%
1:00	300	1.9	0.6	0.3	0.0	0.3	3.1	97%
1:30	350	2.0	0.8	0.4	0.03	1.6	4.8	95%
32:00	275	0.0	0.0	0.03	0.0	0.01	0.04	100%
57:00	275	0.0	0.0	3.4	2.3	1.6	7.3	93%
67:00	350	ND	ND	ND	ND	ND	ND	100%

## 【実施例 11】

10

## 【0049】

酸化触媒を Pt / TiO<sub>2</sub> (71g / フィート<sup>3</sup>) としたことを除いて、実施例 8 を行った。この触媒を最初に H<sub>2</sub> 中で還元せずに 335 で運転する場合、全出口イオウは初期には大部分チオフェンとしてほぼ 3 ppmV である。運転時間の 36 時間にわたって、出口チオフェンは 0.6 ppmV まで徐々に減少する。この触媒を使用前に最初に H<sub>2</sub> 中で還元する場合 (10% H<sub>2</sub>、300 で 2 時間)、出口チオフェンは 2 ppmV から検出不能量まで急速に (運転時間で 3 時間以内に) 減少する。これは 0.3 ppmV まで徐々に増加する; 入口温度を 350 まで上げることにより、この触媒活性を増加させることができ、イオウは捕捉剤出口で検出されない。

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

20

1. 炭化水素ガスを脱硫する方法であって、前記炭化水素ガスが炭化水素とイオウ化合物を含んでなり、

(a) 前記炭化水素ガスの O<sub>2</sub> 含量を増加させて、前記炭化水素ガス中の O<sub>2</sub> / C モル比を約 0.01 ~ 0.3 未満の範囲内に設定し;

(b) 前記炭化水素ガスを酸化触媒と接触させて、前記イオウ化合物の少なくとも一部を SO<sub>x</sub> に酸化し; 次に

(c) 前記 SO<sub>x</sub> を SO<sub>x</sub> の吸着能のある吸着剤と接触させて、前記 SO<sub>x</sub> の少なくとも一部を前記吸着剤上に吸着させる

ことを含んでなる方法。

2. 前記酸化触媒がイオウ耐性であり、そしてイオウ耐性の担体材料により担持される上記 1 に記載の方法。

30

3. 前記酸化触媒が貴金属、酸化バナジウム、酸化セリウム、または卑金属酸化物を含んでなる上記 1 に記載の方法。

4. 前記酸化触媒が白金含有材料を含んでなる上記 1 に記載の方法。

5. O<sub>2</sub> / C モル比を約 0.01 ~ 0.08 の範囲内に設定するために、前記炭化水素ガスの O<sub>2</sub> 含量を増加させる段階を行う上記 1 に記載の方法。

6. O<sub>2</sub> / C モル比を約 0.01 ~ 0.04 の範囲内に設定するために、前記炭化水素ガスの O<sub>2</sub> 含量を増加させる段階を行う上記 1 に記載の方法。

7. 前記炭化水素ガスがメタンを含んでなる上記 1 に記載の方法。

8. 前記炭化水素ガスが液化石油ガスを含んでなる上記 1 に記載の方法。

40

9. 前記炭化水素ガスが前記酸化触媒と接触する場合に約 200 - 600 の温度範囲内にある上記 1 に記載の方法。

10. 液体炭化水素を気化させることにより、前記炭化水素ガスを製造する上記 1 に記載の方法。

11. SO<sub>x</sub> の吸着能のある吸着剤がアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物および卑金属酸化物からなる群から選択される金属酸化物である上記 1 に記載の方法。

12. 前記イオウ化合物の少なくとも一部を H<sub>2</sub>S に転化し、次に前記 H<sub>2</sub>S を H<sub>2</sub>S の吸着能のある吸着剤と接触させる段階を更に含んでなる上記 1 に記載の方法。

13. 前記 H<sub>2</sub>S の吸着能のある吸着剤が酸化亜鉛である上記 12 に記載の方法。

14. 段階 (c) の後に前記炭化水素ガスを改質して、H<sub>2</sub> を製造する段階を更に含

50

んでなる上記 1 に記載の方法。

15. 前記  $H_2$  を燃料電池中で使用して、電気を製造する段階を更に含んでなる上記 14 に記載の方法。

16. 炭化水素ガスを脱硫する方法であって、前記炭化水素ガスが炭化水素、イオウ化合物および  $O_2$  を含んでなり、前記炭化水素ガスが前記イオウ化合物の  $SO_x$  への触媒的酸化を可能とする範囲内の  $O_2 / C$  モル比を有し、

a) 前記炭化水素ガスを酸化触媒と接触させて、前記イオウ化合物の少なくとも一部を  $SO_x$  に選択的に酸化し；次に

b) 前記  $SO_x$  を  $SO_x$  の吸着能のある吸着剤と接触させて、前記  $SO_x$  の少なくとも一部を前記吸着剤上に吸着させる

ことを含んでなる方法。

10

17. 前記酸化触媒がイオウ耐性であり、そしてイオウ耐性の担体材料により担持される上記 16 に記載の方法。

18. 前記酸化触媒が貴金属、酸化バナジウム、酸化セリウム、または卑金属酸化物を含んでなる上記 16 に記載の方法。

19. 前記酸化触媒が白金含有材料を含んでなる上記 16 に記載の方法。

20. 前記炭化水素ガスがメタンを含んでなる上記 16 に記載の方法。

21. 前記炭化水素ガスが液化石油ガスを含んでなる上記 16 に記載の方法。

22. 前記炭化水素ガスの  $O_2 / C$  モル比が約 0.01 ~ 0.3 未満の範囲内である上記 16 に記載の方法。

20

23. 前記炭化水素ガスの  $O_2 / C$  モル比が約 0.01 ~ 0.08 の範囲内である上記 16 に記載の方法。

24. 前記炭化水素ガスが前記酸化触媒と接触する場合に約 200 - 600 の温度範囲内にある上記 16 に記載の方法。

25. 液体炭化水素を気化させることにより、前記炭化水素ガスを製造する上記 16 に記載の方法。

26.  $SO_x$  の吸着能のある吸着剤がアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物および卑金属酸化物からなる群から選択される金属酸化物である上記 16 に記載の方法。

27. 前記イオウ化合物の少なくとも一部を  $H_2S$  に転化し、次に前記  $H_2S$  を  $H_2S$  の吸着能のある吸着剤と接触させる段階を更に含んでなる上記 16 に記載の方法。

30

28. 前記  $H_2S$  の吸着能のある吸着剤が酸化亜鉛である上記 27 に記載の方法。

29. 段階 (b) の後に前記炭化水素ガスを改質して、 $H_2$  を製造する段階を更に含んでなる上記 16 に記載の方法。

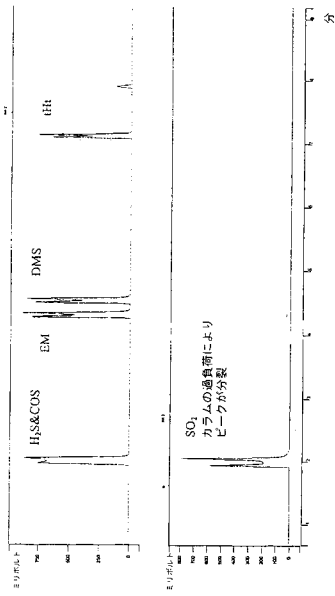
30. 前記  $H_2$  を燃料電池中で利用する段階を更に含んでなる上記 29 に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図 1】図は本発明触媒中にフィードガスと空気を通したときの出口ガスの GC 分析の結果を示す。

【 図 1 】



FIGURE

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ファロート, ロバート・ジエイ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州08540プリンストン・ラベンダードライブ7
- (72)発明者 ワング, シン  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07039リビングストン・シュリユーズベリードライブ62

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開平09-316470(JP,A)  
特開2003-292974(JP,A)  
特開2002-322482(JP,A)  
特開2003-193066(JP,A)  
特開平05-286869(JP,A)  
特開昭62-290793(JP,A)  
米国特許第01900751(US,A)  
排煙脱硫, 社団法人 産業公害防止協会, 1973年, 初版, 第59, 60頁

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C10L3/00-3/12  
B01J21/00-38/74