

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 6 月 24 日(24.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/071172 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/88 (2006.01) C01B 3/48 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01) C10G 25/00 (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01) C10G 29/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071039
- (22) 国際出願日: 2009 年 12 月 17 日(17.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-321456 2008 年 12 月 17 日(17.12.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社(NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 永易 圭行(NAGAYASU Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 福田 佳恵(FUKUDA Yoshie) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千

鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 紺野 博文(KONNO Hirofumi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 青木 優子(AOKI Yuko) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 石月 貴美香(ISHIZUKI Kimika) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 松本 隆也(MATSUMOTO Takaya) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 1 〇 番 6 号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

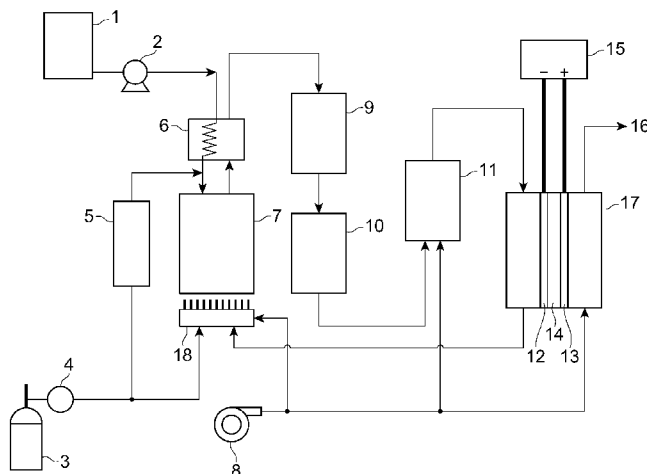
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: HYDROCARBON DESULFURIZING AGENT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, KEROSENE DESULFURIZATION METHOD, AND FUEL CELL SYSTEM

(54) 発明の名称: 炭化水素用脱硫剤及びその製造方法、灯油の脱硫方法、燃料電池システム

[図1]



量が10～30質量%であり、ニッケル及び／又は酸化ニッケルの含有量が45～75質量%であり、酸化亜鉛の含有量が3～40質量%であることを特徴とする。本発明によれば、低圧条件下又は水素非共存下で灯油等の原燃料を脱硫する場合であっても、十分な脱硫性能を長期間にわたって維持することが可能な脱硫剤及びその製造方法、並びに、該脱硫剤を用いた灯油の脱硫方法及び燃料電池システムを提供することが可能となる。

WO 2010/071172 A1



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

炭化水素用脱硫剤及びその製造方法、灯油の脱硫方法、燃料電池システム 技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素用脱硫剤及びその製造方法、灯油の脱硫方法並びに燃料電池システムに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術のひとつとして燃料電池が注目されている。燃料電池は、燃料の燃焼反応による自由エネルギー変化を直接電気エネルギーとして取り出すことができるため、高いエネルギー効率が得られるという特徴がある。さらに有害物質を排出しないことも相俟って、様々な用途への展開が図られている。特に固体高分子形燃料電池は出力密度が高く、コンパクトで、しかも低温で作動可能との特徴がある。

[0003] 一般的に燃料電池用の燃料ガスとしては水素を主成分とするガスが用いられる。水素を含む燃料ガスを得るための原燃料としては、天然ガス、LPG、ナフサ、灯油等の炭化水素、あるいはメタノール、エタノール等のアルコール、若しくはジメチルエーテル等のエーテルなどが用いられる。これらの原燃料は炭素と水素とを含むものであり、当該原料を水蒸気と共に触媒上で改質反応を行う、酸素含有気体で部分酸化反応を行う、あるいは水蒸気と酸素含有気体が共存する系において自己熱回収型の改質反応を行うことにより、水素と一酸化炭素とを含むガスを生成せしめ、さらに一酸化炭素を低減あるいは除去する工程を経て、燃料電池用の燃料ガスが得られる。

[0004] 上記の原燃料は、石油由来である場合には不純物として、また、天然ガス等である場合には漏洩検出のための着臭剤として、硫黄化合物を含有することが多い。これらの原燃料を使用した場合には、それから製造される燃料水素中にも硫黄含有化合物が混入することが避けられない。燃料電池システム

においては、原燃料から燃料水素を製造するための原燃料改質工程、水素を含むガス中の一酸化炭素除去の各工程において、さらに発電工程における陰極の電極触媒として、貴金属又は銅などの金属触媒を還元状態で使用することが多い。硫黄化合物はこれらの金属触媒に対して触媒毒として作用し、水素製造工程又は発電工程の触媒の活性を低下させ、燃料電池システムとしての効率を低下させてしまう。従って、原燃料中に含まれる硫黄分を十分に除去することが、水素製造工程に用いられる触媒、さらには発電工程の電極触媒を本来の性能にて長時間安定して使用可能ならしめるために必要不可欠である。

[0005] 燃料電池用原燃料中の硫黄分濃度は、改質工程に用いる触媒が十分機能する程度まで低減する必要があることから、原燃料中の硫黄分を除去する脱硫工程は、基本的に水素製造工程の前に設けられる。従来は脱硫工程にて処理された原燃料中の硫黄分濃度は、硫黄原子として0.1質量ppm以下あるいは0.05質量ppm（50質量ppb）以下と言われてきたが、近年、脱硫の要求性能は厳しくなっており、0.02質量ppm（20質量ppb）以下とすることが求められるようになってきた。

[0006] 従来、燃料電池用原燃料の脱硫方法としては、水素化脱硫触媒を用いて難脱硫性有機硫黄化合物を水素化脱硫して、一旦吸着除去し易い硫化水素に変換し、適当な吸着剤で処理する方法が適していると考えられてきた。しかし、一般的な水素化脱硫触媒は高い水素圧力を必要とするのに対し、燃料電池システムの分野では水素圧力を大気圧又は高くても1MPa程度とする技術開発を目指しているため、従来の水素化脱硫触媒を用いた脱硫工程をそのまま適用できないのが現状である。

[0007] 燃料電池発電システムにおける脱硫方法としては、例えば、ニッケル系脱硫剤で脱硫した灯油を水蒸気改質して水素を製造する方法が提案されている（下記特許文献1、2）。また、銅一亜鉛系脱硫剤（下記特許文献3、4）、ニッケルー亜鉛系脱硫剤（下記特許文献5）、ニッケル系脱硫剤にモリブデンを添加したもの（下記特許文献6）、活性炭及びゼオライトを含まず、

銅、銀、亜鉛、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル又はこれらの混合物を含む脱硫剤（下記特許文献7）などの使用が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平1－188404号公報
特許文献2：特開平1－188405号公報
特許文献3：特開平2－302302号公報
特許文献4：特開平2－302303号公報
特許文献5：特開2001－62297号公報
特許文献6：特開2007－254275号公報
特許文献7：特表2006－511678号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、上記特許文献1～7に記載の脱硫剤であっても、炭化水素を原燃料とする燃料電池システムにおいて、低圧条件下又は水素非共存下での原燃料の脱硫工程に供した場合には、十分な脱硫性能を発揮できない、あるいは長期使用に伴い脱硫性能が低下してしまうという問題がある。そのため、これらの脱硫剤を用いた場合には、脱硫工程の後段の燃料水素の製造工程及び発電工程を長時間安定して運転することは困難である。なお、脱硫工程における温度を高くすることによって脱硫剤の活性をある程度改善することができるが、その場合には温度上昇に伴うコーキングの発生等により脱硫剤の寿命が短くなるため、根本的な解決策とはならない。また、上記従来の脱硫剤のうちの一部は、天然ガス、LPG、ナフサ等の軽質炭化水素に対してある程度の脱硫性能を示すが、より重質の灯油に対しては必ずしも十分な脱硫性能を示さない。
- [0010] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、低圧条件下又は水素非共存下で灯油等の原燃料を脱硫する場合であっても、十

分な脱硫性能を長期間にわたって維持することが可能な脱硫剤及びその製造方法、並びに、該脱硫剤を用いた灯油の脱硫方法及び燃料電池システムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記課題を解決するために、本発明の炭化水素用脱硫剤は、多孔性無機酸化物と、ニッケル及び／又は酸化ニッケルと、酸化亜鉛と、コバルト及び／又は酸化コバルトと、モリブデン及び／又は酸化モリブデンと、を含有し、脱硫剤の全質量を基準として、酸化物換算で、多孔性無機酸化物の含有量が10～30質量%であり、ニッケル及び／又は酸化ニッケルの含有量が45～75質量%であり、酸化亜鉛の含有量が3～40質量%であることを特徴とする。
- [0012] 本発明の炭化水素用脱硫剤は、上記構成を有するため、低圧条件下又は水素非共存下であっても、また、天然ガス、LPG、ナフサ等の軽質炭化水素のみならずより重質の灯油等に対しても、十分な脱硫性能を発揮し、また、その脱硫性能を長期間にわたって維持することができるという効果を有する。
- [0013] 本発明の炭化水素用脱硫剤は、酸化リンを更に含有することが好ましい。
- [0014] また、本発明の炭化水素用脱硫剤は、多孔性無機酸化物としてシリカを含有することが好ましい。
- [0015] また、本発明の炭化水素用脱硫剤の製造方法は、ニッケル化合物、亜鉛化合物並びに多孔性無機酸化物及び／又はその前駆体を含有する溶液又は懸濁液から共沈物を生じさせる第1の工程と、第1の工程で得られる共沈物について洗浄、乾燥及び焼成を順次行う第2の工程と、第2の工程における焼成後の共沈物に、コバルト化合物及びモリブデン化合物を担持して担持物を得る第3の工程と、第3の工程で得られる担持物について乾燥及び焼成を順次行い、多孔性無機酸化物と、ニッケル及び／又は酸化ニッケルと、酸化亜鉛と、コバルト及び／又は酸化コバルトと、モリブデン及び／又は酸化モリブデンと、を含有し、脱硫剤の全質量を基準として、酸化物換算で、前記多孔

性無機酸化物の含有量が10～30質量%であり、前記ニッケル及び／又は酸化ニッケルの含有量が45～75質量%であり、前記酸化亜鉛の含有量が3～40質量%である炭化水素用脱硫剤を得る第4の工程と、を備えることを特徴とする。

[0016] 本発明の炭化水素用脱硫剤の製造方法によれば、上述のように優れた脱硫性能を有する脱硫剤を有効に得ることができる。

[0017] 上記第3の工程においては、共沈物にリン化合物を更に担持させることが好ましい。

[0018] また、上記第1の工程における溶液又は懸濁液は、多孔性無機酸化物及び／又はその前駆体として、シリカ及び／又はその前駆体を含有することが好ましい。

[0019] また、本発明は、上記本発明の炭化水素用脱硫剤と液相の灯油とを接触させることを特徴とする灯油の脱硫方法を提供する。

[0020] 本発明の灯油の脱硫方法によれば、本発明の炭化水素用脱硫剤と液相の灯油とを接触させて脱硫を行うことで、本発明の炭化水素脱硫剤の灯油に対する脱硫性能を一層向上させることができる。

[0021] 本発明の灯油の脱硫方法は、上記の通り脱硫剤と液相の灯油とを接触させるものであるが、その際の条件は、温度0～400℃、圧力0.1～1.1 MPa、液空間速度0.01～100 hr⁻¹の範囲内で選定することが好ましい。

[0022] また、本発明は、炭化水素を含む原燃料と上記本発明の炭化水素用脱硫剤とを接触させることによって原燃料の脱硫を行う脱硫部と、脱硫器による脱硫後の燃料を改質する改質部と、改質器による改質後の燃料中の一酸化炭素をシフト反応により低減して燃料ガスを生成させるシフト反応部と、燃料ガスを用いて発電を行う発電部と、を備えることを特徴とする燃料電池システムを提供する。

[0023] 本発明の燃料電池システムによれば、脱硫部における原燃料の脱硫が本発明の炭化水素用脱硫剤を用いて行われるため、低圧条件下又は水素非共存下

で灯油等の原燃料を脱硫する場合であっても、十分な脱硫性能を長期間にわたって維持することが可能となる。その結果、改質器による改質、シフト反応部及び必要により設けられる一酸化炭素の選択的酸化反応部における一酸化炭素の低減並びに発電部における燃料ガスによる発電を長時間安定して行うことが可能となる。

発明の効果

[0024] 以上の通り、本発明によれば、低圧条件下又は水素非共存下で灯油等の原燃料を脱硫する場合であっても、十分な脱硫性能を長期間にわたって維持することが可能な脱硫剤及びその製造方法、並びに、該脱硫剤を用いた灯油の脱硫方法及び燃料電池システムが提供される。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の燃料電池システムの一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0027] 本発明の炭化水素用脱硫剤（以下、「本発明の脱硫剤」ということもある。）は、多孔性無機酸化物と、ニッケル及び／又は酸化ニッケルと、酸化亜鉛と、コバルト及び／又は酸化コバルトと、モリブデン及び／又は酸化モリブデンと、を含有し、脱硫剤の全質量を基準として、酸化物換算で、多孔性無機酸化物の含有量が10～30質量%、ニッケル及び／又は酸化ニッケルの含有量が45～75質量%、酸化亜鉛の含有量が3～40質量%のものである。ここで、本発明でいう脱硫剤には、炭化水素中に含まれる硫黄化合物を吸着する機能を有するもの、硫黄化合物をより吸着され易い硫黄化合物へと変換する触媒機能を有するもの、変換された硫黄化合物を吸着する機能を有するもの、さらにはこれらの機能の2以上を有するものが包含される。

[0028] 本発明の脱硫剤が含有するニッケル及び／又は酸化ニッケル（以下、「ニッケル成分」と総称する。）の含有量は、酸化ニッケル（NiO）換算にて、脱硫剤の全質量を基準として、45～75質量%であり、好ましくは50～70質量%である。前記含有量が45質量%未満の場合には、ニッケル成

分の量が不足することに起因して脱硫性能が不十分となる。一方、前記含有量が75質量%を超える場合には、相対的に多孔性無機酸化物の含有量が少なくなり、脱硫剤の比表面積が小さくなってニッケル成分等の分散が低下することに起因して、脱硫性能が不十分となる。

[0029] 本発明の脱硫剤が含有する酸化亜鉛の含有量は、酸化亜鉛（ ZnO ）として、脱硫剤の全質量を基準として、3～40質量%であり、好ましくは5～30質量%であることが好ましい。前記含有量が3質量%未満の場合には、灯油等の原燃料を脱硫する際に、原燃料中の二環芳香族化合物の生成を抑制して脱硫剤上での炭素状物質の生成を抑制するという亜鉛成分による効果が十分に発現されなくなり、炭素状物質の沈着による脱硫性能の経時的低下が進行し易くなる。一方、40質量%を超える場合には、相対的にニッケル成分、多孔性無機酸化物の含有量が少なくなることによって起因して、脱硫性能が不十分となる。

[0030] 多孔性無機酸化物の含有量は、脱硫剤の全質量を基準として、10～30質量%であり、好ましくは15～30質量%である。前記含有量が10質量%未満の場合には、脱硫剤の比表面積が減少することによって起因して脱硫性能が不十分となる。一方、30質量%を超える場合には、相対的にニッケル成分及び亜鉛成分等の含有量が少なくなることによって起因して、脱硫性能が不十分となる。

[0031] 本発明の脱硫剤が含有するモリブデン及び／又は酸化モリブデンの含有量は、酸化モリブデン（ MoO_3 ）換算にて、脱硫剤の全質量を基準として、1～30質量%であり、好ましくは2～25質量%である。前記含有量が1質量%未満の場合は、脱硫性能が低下する。一方、30質量%を超える場合には、モリブデン成分の分散状態が低下し、やはり脱硫性能が低下する。

[0032] また、コバルト及び／又は酸化コバルトの含有量は、酸化コバルト（ CoO ）換算にて前記基準で0.1～10質量%であり、好ましくは0.1～5質量%である。含有量が0.1質量%未満の場合は、水素化脱硫性能が低下する。一方、10質量%を超える場合には、コバルト成分の分散状態が低下

し、やはり脱硫性能が低下する。

[0033] 本発明の脱硫剤は、上記金属及び／又は金属酸化物に加えて、酸化リンを含有することが好ましい。酸化リンを含有することにより、脱硫性能を維持可能な耐久時間が向上する。酸化リンの含有量は、五酸化ニリン (P_2O_5) 換算にて前記基準で 0.01～10 質量% が好ましく、さらに好ましくは 0.1～5 質量% である。前記含有量が 0.01 質量% 未満の場合には、前記酸化リンの添加効果が十分に得られない傾向にあり、一方、10 質量% を超えても添加効果のさらなる向上は見られない。

[0034] 本発明の脱硫剤は多孔性無機酸化物を含有する。該多孔性無機酸化物としてはシリカ、アルミナ、ボリア、マグネシア、ジルコニア、チタニア及び酸化マンガンなどの少なくとも 1 種、あるいはこれらの混合物、これら成分からなる複合酸化物が好ましく用いられる。特に触媒上に炭素状物質が沈着することを抑制し、脱硫性能を維持可能な耐久時間が向上するとの観点から、シリカが好ましい。

[0035] 本発明の脱硫剤の製造方法は特に限定されず、多孔性無機酸化物にその他の成分を含浸法等の方法により担持する方法により製造してもよく、また、多孔性無機酸化物あるいはその前駆体の存在下に、ニッケル成分及び亜鉛成分を含む溶液からこれら成分を共沈せしめ、得られた共沈物にコバルト成分、モリブデン成分及び必要によりリン成分を含浸法等の方法により担持する方法により製造してもよい。ニッケル成分を高い含有量にて優れた分散状態とする観点から、前記の多孔性無機酸化物あるいはその前駆体の存在下に、ニッケル成分及び亜鉛成分を共沈せしめる工程を含む方法が好ましい。以下、この方法について詳述する。

[0036] 多孔性無機酸化物の存在下に、ニッケル及び亜鉛成分を共沈せしめる工程は、ニッケル化合物及び亜鉛化合物の水溶液に多孔性無機酸化物あるいはその前駆体を混合し、該混合液に塩基を滴下して、あるいは塩基の水溶液に多孔性無機酸化物あるいはその前駆体を混合し、該混合液にニッケル化合物及び亜鉛化合物の水溶液を滴下して、ニッケル化合物及び亜鉛化合物からなる

共沈物を多孔性無機酸化物上に形成せしめる。

- [0037] ニッケル化合物および亜鉛化合物としては、各々の塩化物、硝酸塩、硫酸塩、有機酸塩、水酸化物などを用いることができる。具体的には、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、水酸化ニッケル、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛などが好ましい。
- [0038] 多孔性無機酸化物としてシリカを用いる場合を例にとると、シリカ粉末、シリカゾル、シリカゲルから選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。これらの均粒径は、好ましくは1～100 nm、より好ましくは1～25 nmである。
- [0039] 前記塩基としてはアンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどの水溶液が使用できる。
- [0040] ニッケル化合物及び亜鉛化合物からなる共沈物を多孔性無機酸化物上に形成せしめた後、生成した固形物をろ過し、イオン交換水などにて洗浄する。洗浄が不十分であると触媒上に塩素、硝酸根、硫酸根、酢酸根、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどが残り、脱硫剤の性能に悪影響を与えるので、十分な洗浄を行う。イオン交換水では十分に洗浄できない場合、洗浄液として、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどの塩基の水溶液を使用してもよい。この場合、まず塩基の水溶液で固形物を洗浄し、続いてイオン交換水で洗浄するのが好ましい。特にナトリウムイオンは脱硫剤性能に悪影響を与えるので、残存ナトリウム量が0.1質量%以下となるまで、好ましくは0.05質量%以下となるまで洗浄を行うのが望ましい。
- [0041] 洗浄後の固形物を粉砕し、次いで乾燥を行う。乾燥方法としては特に限定されるものではなく、例えば、空気中での加熱乾燥、減圧下での脱気乾燥、スプレードライ法等を挙げることができる。空気雰囲気下に加熱乾燥する場合、100～150℃で5～15時間乾燥を行うことが好ましい。
- [0042] 乾燥後、焼成を行う。焼成方法としては特に限定されるものではなく、通常、空気雰囲気下、200～600℃、好ましくは250～450℃で、0

1～10時間、好ましくは1～5時間焼成するのが望ましい。焼成により、ニッケル成分の少なくとも一部は酸化ニッケルに、亜鉛成分は酸化亜鉛となる。なお、共沈操作後の固形物の洗浄が不十分であった場合、焼成後に再び洗浄を行ってもよい。この場合もイオン交換水あるいは上述の塩基の水溶液を使用することができる。以上により得られる酸化ニッケル／酸化亜鉛／多孔性無機酸化物を含む組成物を以後「共沈焼成物」という。

[0043] 次に、上記の共沈焼成物に、モリブデン成分、コバルト成分及び必要によりリン成分を担持する。担持の方法としては、前記各成分を溶解した溶液、好ましくは水溶液を用い、定法により前記共沈焼成物に含浸する方法が好ましく採用される。それぞれの成分の溶液を個別に含浸してもよいし、また全ての成分を含む溶液により含浸を行ってもよい。

[0044] 含浸溶液が含有するモリブデン成分としては、三酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム等の化合物が好ましく使用される。コバルト成分としては、酸化コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルト等の化合物が好ましく使用される。また、リン成分としては、各種のリン酸が好ましく使用される。モリブデン成分の含浸溶液に対する溶解度が低い場合には、該溶液にリン酸を添加することが、その溶解度が向上するとの点で好ましい。あるいは、リンゴ酸などの有機酸を含浸溶液に添加してモリブデン成分の溶解度を向上させてもよい。

[0045] 前記含浸物を乾燥し、続いて焼成を行うことが好ましい。乾燥及び焼成の好ましい方法及び条件は、前記のニッケル成分、亜鉛成分および多孔性無機酸化物成分から共沈により得た固形物の乾燥及び焼成と同様である。

[0046] 上記の方法で調製された脱硫剤を使用する場合、そのまま脱硫に供することもできるが、前処理として水素等による還元処理を行うことが好ましい。還元処理は水素流通下に、150～500℃、好ましくは250～400℃の温度、0.1～15時間、好ましくは2～10時間行うことが望ましい。

[0047] 本発明の脱硫剤の形状については特に限定されるものではなく、粉体として得られた脱硫剤をそのまま用いてもよいし、あるいは打錠成形し、成形体

とすることもできるし、その成形体を粉砕後適当な範囲に整粒してもよい。さらに押出成形体とすることもできる。成形に際しては、適当なバインダーを加えてもよい。バインダーとしては特に限定されるものではないが、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、カーボンブラックもしくはそれらの混合物等が用いられる。バインダーの添加量としては、脱硫剤とバインダーの合計の質量に対して、通常30質量%以下、好ましくは10質量%以下である。添加量の下限はバインダーとしての機能を発揮できる量であれば特に限定されるものではない。添加量は、通常0.5質量%以上、好ましくは1質量%以上である。また、有機物からなる成形助剤を用いることもできる。

[0048] 本発明の脱硫剤を用いて脱硫を行う炭化水素としては、天然ガス、LPG、ナフサ、灯油等が挙げられる。中でも灯油が好ましい。

[0049] 本発明の灯油の脱硫方法において原料として用いられる灯油は、硫黄分を含有する灯油であり、その原料灯油に含まれる硫黄分は0.1～30質量ppmであり、好ましくは1～25質量ppm、より好ましくは5～20質量ppmである。本発明でいう硫黄分とは、炭化水素中に通常含まれる各種の硫黄、無機硫黄化合物、有機硫黄化合物を総称するものであり、その濃度は灯油の質量に対する硫黄原子としての質量の比率で表す。灯油が含有する硫黄分は少ないほど好ましいが、通常の石油精製工程において硫黄分を0.1質量ppm未満まで脱硫することは、設備コスト及び運転コストが大きくなり好ましくない。一方、硫黄分が30質量ppmを超える場合には、本発明の脱硫方法に使用する本発明の脱硫剤が短時間で脱硫性能を維持することができなくなることから好ましくない。なお、原料として、燃料電池以外の一般用途に使用される灯油が使用できることが好ましい。

[0050] 本発明の灯油の脱硫方法においては、灯油を液相にて本発明の脱硫剤に接触せしめることが好ましい。灯油を気相あるいは気液混相にて本発明の脱硫剤に接触せしめると、該脱硫剤上への炭素状物質の沈着により短時間で脱硫性能が低下するため好ましくない。一方、灯油を液相にて本発明の脱硫剤に接触せしめると、炭素状物質の沈着が抑制され、脱硫性能が長時間維持さ

れる。

- [0051] 本発明の灯油の脱硫方法における運転圧力は、燃料電池システムの経済性、安全性等も考慮し、 0.1 MPa （常圧）～ 1.1 MPa （絶対圧）の範囲の低圧が好ましく、特に常圧～ 0.7 MPa が好ましい。反応温度としては、硫黄分濃度を低下させる温度であれば、特に限定されるものではないが、機器スタート時も考慮して、低温から有効に作用することが好ましく、また定常時も考慮して、 0°C ～ 400°C が好ましい。より好ましくは 0°C ～ 300°C 、特に好ましくは 100°C ～ 260°C が採用される。このような条件を選択することにより、灯油を液相状態に保つことができる。 $LHSV$ は高すぎると脱硫効率が低下し、一方低すぎると装置が大きくなるため適した範囲に設定される。 $LHSV$ として $0.01 \sim 15 \text{ h}^{-1}$ の範囲が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ h}^{-1}$ の範囲がさらに好ましく、 $0.1 \sim 3 \text{ h}^{-1}$ の範囲が特に好ましい。本発明の脱硫方法においては水素非共存条件下でも十分に脱硫できることが特徴であるが、少量の水素を導入してもよい。そのときの水素の流量は、例えば、灯油 1 g あたり $0.05 \sim 1.0 \text{ NL}$ である。
- [0052] 本発明の脱硫方法に用いる脱硫装置の形態は特に限定されるものではないが、例えば流通式固定床方式を用いることができる。脱硫装置の形状としては、円筒状、平板状などそれぞれのプロセスの目的に応じた公知のいかなる形状を取ることができる。
- [0053] 本発明の脱硫方法においては、前記した硫黄分を含有する灯油の硫黄分濃度を水素非共存条件下で 20 質量 ppb 以下にまで低減することができる。なおここでいう硫黄分濃度は、化学発光硫黄検出器付きガスクロマトグラフィー（ $GC-SCD$ ）法により定量された値を用いる。
- [0054] 本発明の脱硫剤を用いた水素非共存下での灯油の脱硫は、以下の2種の機構で進行することが明らかになっている。すなわち、第1の機構は、灯油中の硫黄化合物がそのまま本発明の脱硫剤に吸着されるものである。一方、第2の機構は、灯油中に含まれるナフテン環構造を有する炭化水素から、本発明の脱硫剤の触媒作用による脱水素反応により反応性に富む水素が生成し、

この水素及び本発明の脱硫剤の触媒作用により、灯油中の硫黄化合物が水素化脱硫反応により硫化水素に転換され、硫化水素が本発明の脱硫剤に吸着されるものである。本発明の脱硫剤を用いる場合、前記第2の機構が前記第1の機構に対して優勢であり、これが本発明の脱硫剤が高い脱硫性能を長時間維持することを可能ならしめていると考えられる。

[0055] 硫黄濃度が好ましくは20質量ppb以下程度に脱硫された灯油は、次いで、改質工程、シフト反応工程、必要により一酸化炭素選択酸化工程等を経ることにより、生成した水素に富むガスを燃料電池用燃料として使用することができる。

[0056] 改質工程としては、特に限定されるものではないが、原料を水蒸気とともに触媒上で高温処理して改質する水蒸気改質や、酸素含有気体との部分酸化、また水蒸気と酸素含有気体が共存する系において自己熱回収型の改質反応を行うオートサーマルリフォーミングなどを用いることができる。なお、改質工程の反応条件は限定されるものではないが、反応温度は200～1000℃が好ましく、特に500～850℃が好ましい。反応圧力は常圧～1MPaが好ましく、特に常圧～0.2MPaが好ましい。LHSVは0.01～40h⁻¹が好ましく、特に0.1～10h⁻¹が好ましい。

[0057] 改質工程により得られる一酸化炭素と水素を含む混合ガスは、固体酸化物形燃料電池のような場合であればそのまま燃料電池用の燃料として用いることができる。また、リン酸形燃料電池や固体高分子形燃料電池のように一酸化炭素の除去が必要な燃料電池に対しては、前記混合ガスは該燃料電池用水素の原料として好適に用いることができる。

[0058] シフト反応工程は、一酸化炭素と水とを反応させ水素と二酸化炭素に転換する工程であり、例えば、鉄－クロムの混合酸化物、銅－亜鉛の混合酸化物、白金、ルテニウム、イリジウムなどを含有する触媒を用い、一酸化炭素含有量を2vol%以下、好ましくは1vol%以下、さらに好ましくは0.5vol%以下に低減させる。シフト反応は原料となる改質ガス組成等によって、必ずしも反応条件は限定されるものではないが、反応温度は120～

500°Cが好ましく、特に150~450°Cが好ましい。圧力は常圧~1 MPaが好ましく、特に常圧~0.2 MPaが好ましい。GHSVは100~50000 h⁻¹が好ましく、特に300~10000 h⁻¹が好ましい。なお、シフト反応工程においては、高温シフト反応器と、低温シフト反応器の2つの反応器を直列に設けてもよい。高温シフト反応器には鉄-クロムを活性成分とする触媒、低温シフト反応器には銅-亜鉛を活性成分とする触媒などが好ましく用いられる。通常、リン酸形燃料電池ではこの状態の混合ガスを燃料として用いることができる。

[0059] 固体高分子形燃料電池では、一酸化炭素濃度をさらに低減させることが必要であるので、一酸化炭素を更に除去する工程を設けることが望ましい。この工程としては、特に限定されるものではなく、吸着分離法、水素分離膜法、一酸化炭素選択酸化法などの各種の方法を用いることができるが、装置の小型化、経済性の面から、一酸化炭素選択酸化法を用いるのが特に好ましい。一酸化炭素選択酸化工程では、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、亜鉛、銀、金などを含有する触媒を用い、残存する一酸化炭素に対し0.5~10倍モル、好ましくは0.7~5倍モル、さらに好ましくは1~3倍モルの酸素を添加し、一酸化炭素を選択的に二酸化炭素に転換することにより一酸化炭素濃度を低減させる。この方法の反応条件は限定されるものではないが、反応温度は80~350°Cが好ましく、特に100~300°Cが好ましい。圧力は常圧~1 MPaが好ましく、特に常圧~0.2 MPaが好ましい。GHSVは1000~50000 h⁻¹が好ましく、特に3000~30000 h⁻¹が好ましい。この場合、一酸化炭素の酸化と同時に共存する水素と反応させメタンを生成させることで一酸化炭素濃度の低減を図ることもできる。

[0060] 以下、燃料電池システムの一例を図1にて説明する。

燃料タンク3内の原燃料（灯油）は燃料ポンプ4を経て脱硫器5に流入する。この時、必要であれば一酸化炭素選択酸化反応器11または低温シフト反応器10からの水素含有ガスを添加できる。脱硫器5には、本発明の脱硫

剤が充填されている。脱硫器 5 で脱硫された原燃料は水タンク 1 から水ポンプ 2 を経た水と混合された後、気化器 6 に導入され、改質器 7 に送り込まれる。

[0061] 改質器 7 は加温用バーナー 18 で加温される。加温用バーナー 18 の燃料には主に燃料電池 17 のアノードオフガスを用いるが、必要に応じて原燃料ポンプ 4 から吐出される原燃料を補充することもできる。改質器 7 に充填する触媒としてはニッケル、ルテニウム、ロジウムなどの金属を含む触媒を用いることができる。

[0062] この様にして製造された水素と一酸化炭素を含有するガスは高温シフト反応器 9、低温シフト反応器 10、一酸化炭素選択酸化反応器 11 を順次通過させることで一酸化炭素濃度は燃料電池の特性に影響を及ぼさない程度まで低減される。

[0063] 固体高分子形燃料電池 17 はアノード 12、カソード 13、固体高分子電解質 14 からなり、アノード側には上記の方法で得られた高純度の水素を含有する燃料ガスが、カソード側には空気ブローア 8 から送られる空気が、それぞれ必要であれば適当な加湿処理を行なった後（加湿装置は図示していない）導入される。この時、アノードでは水素ガスがプロトンとなり電子を放出する反応が進行し、カソードでは酸素ガスが電子とプロトンを得て水となる反応が進行する。これらの反応を促進するため、それぞれ、アノードには白金黒、活性炭担持白金触媒あるいは白金-ルテニウム合金触媒などが、カソードには白金黒、活性炭担持白金触媒などが用いられる。通常アノード、カソードの両触媒とも、必要に応じてポリテトラフロロエチレン、低分子量の高分子電解質膜素材、活性炭などと共に多孔質触媒層に複合化されて使用される。

[0064] 次いで N a f i o n（登録商標、デュポン社製）、G o r e（登録商標、ゴア社製）、F l e m i o n（登録商標、旭硝子社製）、A c i p l e x（登録商標、旭化成社製）等の商品名で知られる高分子電解質膜の両側に該多孔質触媒層を積層し M E A（M e m b r a n e E l e c t r o d e A s

s e m b l y) が形成される。さらにMEAを金属材料、グラファイト、カーボンコンポジットなどからなる、ガス供給機能、集電機能、特にカソードにおいては重要な排水機能等を持つセパレータで挟み込むことで燃料電池が組み立てられる。電気負荷15はアノード、カソードと電氣的に連結される。アノードオフガスは加温用バーナー18において消費される。カソードオフガスは排気口16から排出される。

実施例

[0065] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0066] (実施例1)

硝酸ニッケル六水和物(市販試薬特級)36.9gと硝酸亜鉛六水和物(市販試薬特級)10.6gをイオン交換水に溶解し、350mlの水溶液(以下、「A1液」という。)を得た。一方、炭酸ナトリウム(市販試薬特級)22.6gをイオン交換水に溶解し、市販のシリカゾル(粒径約7nm)23.4g(シリカ含有量16.0g)と混合し、300mlの溶液(以下、「B1液」という。)を得た。A1液とB1液を攪拌しながら80℃にて混合し、沈殿を形成した。沈殿をイオン交換水で洗浄後、得られたケーキを粉碎し、120℃で10時間乾燥後、300℃で3時間焼成し、焼成粉を得た。焼成粉の組成は酸化物換算で、 $\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2 = 60.9\text{質量}\% / 17.4\text{質量}\% / 21.7\text{質量}\%$ であり、残存Naは0.05質量%以下であった。

[0067] 次に上記生成物15gにモリブデン、コバルトを以下の方法により担持した。三酸化モリブデン(市販試薬特級)2.2gおよび炭酸コバルト(市販試薬特級)0.47gをイオン交換水に溶解し、80℃の湯浴上で含浸担持を行った。得られたケーキを粉碎し、120℃で10時間乾燥後、300℃で3時間焼成した。

[0068] 得られた焼成粉を押出成形法により成形して直径1.0mmφの円筒状の脱硫剤を得、その脱硫剤3cm³を、直径1.27cmの流通式反応管に充填

し、水素気流中、 360°C にて5時間還元した。続いて、灯油が液相状態となる反応温度 220°C 、反応圧力 0.25MPa （ゲージ圧）にて、 $\text{LHSV}=12.0\text{h}^{-1}$ にて、水素非共存条件で、JIS 1号灯油（硫黄分濃度：4質量ppm、芳香族量一環：19.0容量%、二環：0.4容量%、三環：0.1容量%）の脱硫試験を行った。反応管の下流で生成油を採取し、採取した生成油中の硫黄分が20質量ppbを破過する時間を20ppb破過時間とした。脱硫剤の組成及び20ppb破過時間を表1に示す。なお、生成油中の硫黄分濃度は化学発光硫黄検出器付きガスクロマトグラフィー（GC-SCD）法により定量を行った。

[0069] （実施例2）

硝酸ニッケル六水和物（市販試薬特級）43.7gと硝酸亜鉛六水和物（市販試薬特級）5.3gをイオン交換水に溶解し、350mlの水溶液（以下、「A2液」という。）を得た。一方、炭酸ナトリウム（市販試薬特級）23.5gをイオン交換水に溶解し、市販のシリカゾル（粒径約10nm）23.4g（シリカ含有量16.0g）と混合し、300mlの溶液（以下、「B2液」という。）を得た。A2液とB2液を攪拌しながら 80°C にて混合し、沈殿を形成した。沈殿をイオン交換水で洗浄後、得られたケーキを粉碎し、 120°C で10時間乾燥後、 300°C で3時間焼成し、焼成粉を得た。焼成粉の組成は酸化物換算で、 $\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2=70.3\text{質量}\% / 8.5\text{質量}\% / 21.2\text{質量}\%$ であり、残存Naは0.05質量%以下であった。

[0070] 次に上記生成物15gにモリブデン、コバルト、リンを以下の方法により担持した。三酸化モリブデン（市販試薬特級）0.6g、炭酸コバルト（市販試薬特級）0.1g及びリン酸（85%濃度市販試薬特級）0.1gをイオン交換水に溶解し、 80°C の湯浴上で含浸担持を行った。得られたケーキを粉碎し、 120°C で10時間乾燥後、 300°C で3時間焼成した。

[0071] 得られた焼成粉を実施例1と同様の方法により成形、還元処理し、実施例1と同一の条件にて灯油の脱硫試験を行った。脱硫剤の組成及び20ppb

破過時間を表 1 に示す。

[0072] (比較例 1)

実施例 1 と同一の操作にて、実施例 1 と同一の組成を有する酸化物としての表示で $\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ からなる焼成粉を得た。

[0073] 得られた焼成粉に対してモリブデン及びコバルト成分を担持しなかったこと以外は実施例 1 と同様の方法により成形、還元処理し、実施例 1 と同一の条件にて灯油の脱硫試験を行った。脱硫剤の組成及び 20 p p b 破過時間を表 1 に示す。

[0074] (比較例 2)

実施例 2 と同一の操作にて、実施例 2 と同一の組成を有する酸化物としての表示で $\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ からなる焼成粉を得た。

[0075] 得られた焼成粉に対してモリブデン及びコバルト成分を担持しなかったこと以外は実施例 1 と同様の方法により成形、還元処理し、実施例 1 と同一の条件にて灯油の脱硫試験を行った。脱硫剤の組成及び 20 p p b 破過時間を表 1 に示す。

[0076] (比較例 3)

実施例 1 と同一の操作にて、実施例 1 と同一の組成を有する酸化物としての表示で $\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ からなる焼成粉を得た。

[0077] 次に上記生成物 15 g にモリブデンを以下の方法により担持した。三酸化モリブデン（市販試薬特級）2.1 g をイオン交換水に溶解し、80℃の湯浴上で含浸担持を行った。得られたケーキを粉砕し、120℃で10時間乾燥後、300℃で3時間焼成した。

[0078] 得られた焼成粉を実施例 1 と同様の方法により成形、還元処理し、実施例 1 と同一の条件にて灯油の脱硫試験を行った。脱硫剤の組成及び 20 p p b 破過時間を表 2 に示す。

[0079] (比較例 4)

実施例 2 と同一の操作にて、実施例 2 と同一の組成を有する酸化物としての表示で $\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ からなる焼成粉を得た。

[0080] 次に上記生成物 15 g にモリブデンを以下の方法により担持した。三酸化モリブデン（市販試薬特級）2.1 g をイオン交換水に溶解し、80℃の湯浴上で含浸担持を行った。得られたケーキを粉碎し、120℃で10時間乾燥後、300℃で3時間焼成した。

[0081] 得られた焼成粉を実施例1と同様の方法により成形、還元処理し、実施例1と同一の条件にて灯油の脱硫試験を行った。脱硫剤の組成及び20ppb破過時間を表2に示す。

[0082] （比較例5）

硝酸銅六水和物（市販試薬特級）38.3 g と硫酸亜鉛六水和物（市販試薬特級）5.3 g をイオン交換水に溶解し、350 ml とした水溶液（以下、「A3液」という。）を得た。炭酸ナトリウム（市販試薬特級）20.2 g をイオン交換水に溶解し、市販のシリカゾル（粒径約7 nm）32.8 g（シリカ含有量22.4 g）と混合、300 ml とした溶液（以下、「B3液」という。）を得た。A3液とB3液を攪拌しながら80℃にて混合し、沈殿を形成した。沈殿をイオン交換水で洗浄後、得られたケーキを粉碎し、120℃で10時間乾燥後、300℃で3時間焼成し、焼成粉を得た。焼成粉の組成は酸化物換算で、 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{SiO}_2 = 60.6 \text{ 質量\%}/8.7 \text{ 質量\%}/30.7 \text{ 質量\%}$ であり、残存Naは0.05質量%以下であった。

[0083] 得られた焼成粉を実施例1と同様の方法により成形、還元処理し、実施例1と同一の条件にて灯油の脱硫試験を行った。脱硫剤の組成及び20ppb破過時間を表2に示す。

[0084] （比較例6）

硝酸銅六水和物（市販試薬特級）38.3 g をイオン交換水に溶解し、350 ml とした水溶液（以下、「A4液」という。）を得た。炭酸ナトリウム（市販試薬特級）17.9 g をイオン交換水に溶解し、市販のシリカゾル（粒径約7 nm）42.2 g（シリカ含有量28.9 g）と混合、300 ml とした溶液（以下、「B4液」という。）を得た。A4液とB4液を攪拌

しながら 80℃にて混合し、沈殿を形成した。沈殿をイオン交換水で洗浄後、得られたケーキを粉砕し、120℃で10時間乾燥後、300℃で3時間焼成し、焼成粉を得た。焼成粉の組成は酸化物換算で、CuO/SiO₂=60.5質量%/39.5質量%、残存Naは0.05質量%以下であった。

[0085] 次に上記生成物15gにモリブデンを以下の方法により担持した。三酸化モリブデン（市販試薬特級）2.1gをイオン交換水に溶解し、80℃の湯浴上で含浸担持を行った。得られたケーキを粉砕し、120℃で10時間乾燥後、300℃で3時間焼成した。

[0086] 得られた焼成粉を実施例1と同様の方法により成形、還元処理し、実施例1と同一の条件にて灯油の脱硫試験を行った。脱硫剤の組成及び20ppb破過時間を表2に示す。

[0087] [表1]

脱硫剤組成	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
NiO	53.4	67.2	60.9	70.3
ZnO	15.3	8.1	17.4	8.5
SiO ₂	19.0	20.3	21.7	21.2
MoO ₃	10.8	3.4	—	—
CoO	1.5	0.5	—	—
P ₂ O ₅	—	0.5	—	—
CuO	—	—	—	—
灯油脱硫試験 硫黄分 20ppb 破過時間(hr)	160	260	120	135

[0088]

[表2]

脱 硫 剤 組 成	比 較 例 3	比 較 例 4	比 較 例 5	比 較 例 6
NiO	54.3	62.8	—	—
ZnO	15.5	7.6	8.7	—
SiO ₂	19.4	19.0	30.7	35.3
MoO ₃	10.8	10.6	—	10.7
CoO	—	—	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—
CuO	—	—	60.6	54.0
灯 油 脱 硫 試 験 硫 黄 分 20ppb 破 過 時 間 (hr)	65	80	83	54

[0089] 表 1、2 の結果から、本発明の脱硫剤は従来の脱硫剤に比較して、水素非共存下において向上した 20ppb 破過時間を有することが明らかである。

[0090] (参考例 1 ～ 8)

参考例 1 ～ 8 においては、以下のようにして、表 3 に記載の酸化物換算で、NiO/ZnO/SiO₂組成を有する各焼成粉を得た。実施例 1 と同様に、所定濃度に調製した硝酸ニッケル及び硝酸亜鉛の水溶液と、所定濃度に調製した炭酸ナトリウムの水溶液にシリカゾルを混合させた溶液とを混合することにより、沈殿を形成せしめた。得られたそれぞれの沈殿物について実施例 1 と同様に洗浄、粉碎、乾燥、焼成を行い、表 3 に記載の酸化物としての表示でNiO/ZnO/SiO₂からなる各組成を有する各焼成粉を得た。

[0091] 次に、参考例 1 ～ 8 の焼成粉をそれぞれ、モリブデン及びコバルト成分を担持することなく、打錠成形法によりディスク錠に成形し、これを粗く破碎し、篩分けにより粒径を 1.2 ～ 2.0mm に揃え、さらに還元時間を 3 時間とした以外は実施例 1 と同様の操作により金属管中にて水素還元処理を行

った。得られたそれぞれの脱硫剤 0.2 g を窒素雰囲気下に内容積 200 mL のステンレス鋼製オートクレーブ型反応器に仕込んだ。

[0092] 次に、ノルマルドデカン（試薬特級）に、溶液基準での硫黄原子としての含有量が 200 質量 ppm となるようにベンゾチオフェン（試薬特級）を溶解したモデル原料を用意した。そしてこの 50 mL を窒素雰囲気下に前記オートクレーブ型反応器に仕込み、内温 200℃まで加熱昇温し、窒素雰囲気下、常圧にて 2 時間攪拌下に反応を行った。反応終了後、反応器を常温まで冷却し、反応液中の硫黄濃度を GC-SCD 法にて定量し、これにより各脱硫剤中に吸着された硫黄原子の量を算出した。結果を表 3 に示す。

[0093] [表3]

参考例	脱硫剤組成(質量%)			脱硫剤中の硫黄吸着量(質量%)
	NiO	ZnO	SiO ₂	
1	30	47	23	0.6
2	61	17	22	1.8
3	70	9	21	2.7
4	79	0	21	0.8
5	61	35	4	1.1
6	61	26	13	1.9
7	61	9	30	1.4
8	61	2	37	0.6

[0094] [発電試験]

図 1 の燃料電池システムにおいて、脱硫器 5 に、実施例 1 で得られた脱硫剤を充填して、1 号灯油（硫黄濃度：27 質量 ppm）を燃料とし、発電試験を行なった。200 時間の運転中、脱硫器は正常に作動し、脱硫剤の活性低下は認められなかった。脱硫条件は、温度 220℃、0.25 MPa（ゲージ圧）、水素流通なし、LHSV=0.5 h⁻¹であった。このとき水蒸気改質にはルテニウムを主成分とする触媒を用い、S/C（スチーム/炭素比）=3、温度 700℃、LHSV=1 h⁻¹の条件で、シフト反応工程（反応器 10）では銅-亜鉛混合酸化物触媒を用い、200℃、GHSV=2000 h⁻¹の条件で、一酸化炭素選択酸化工程（反応器 11）ではルテニウムを主成分とする触媒を用い、O₂/CO=3、温度 150℃、GHSV=50

00 h⁻¹の条件で運転を行った。燃料電池も正常に作動し電気負荷15も順調に運転された。

符号の説明

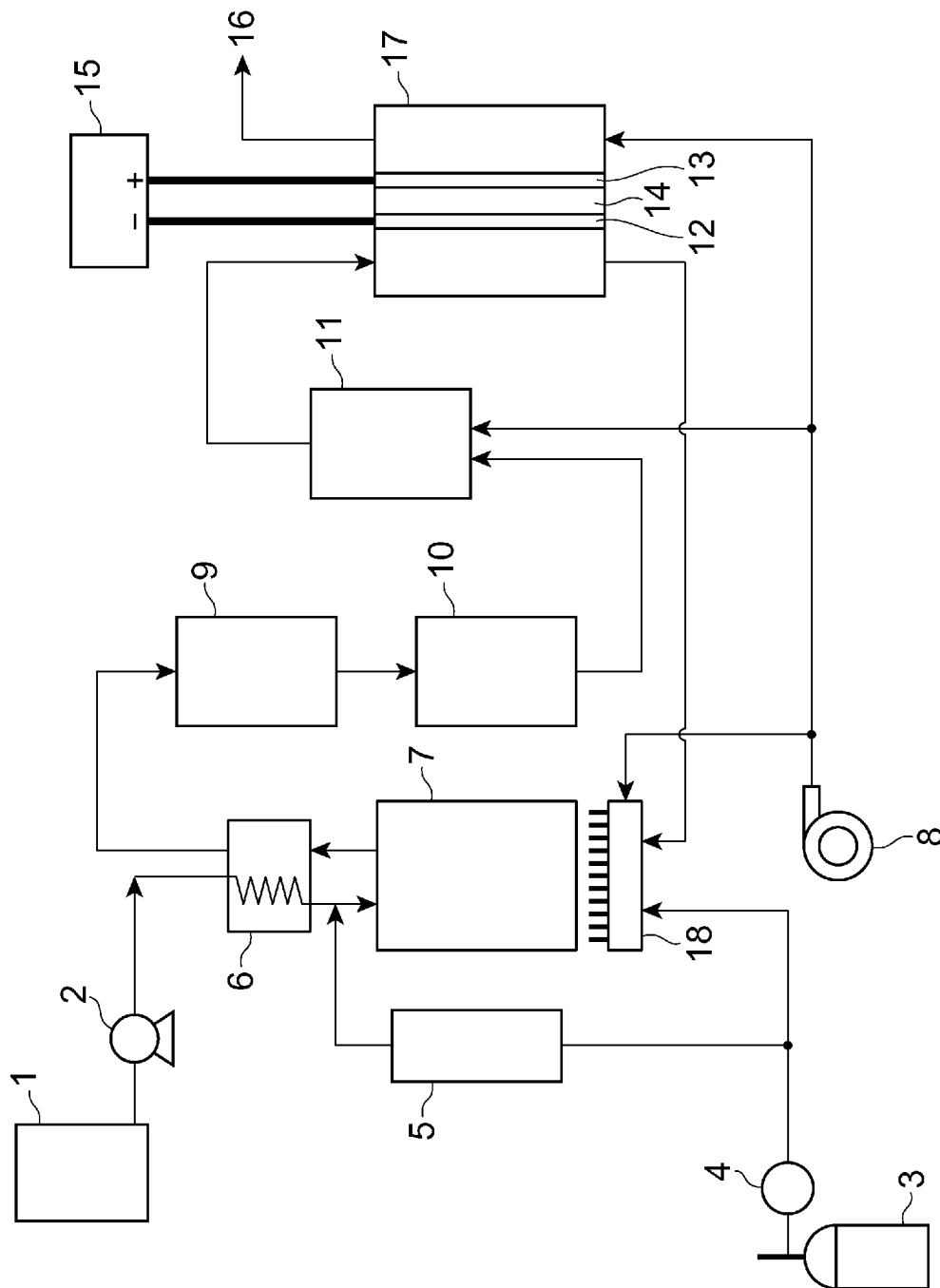
[0095] 1…水タンク、2…水ポンプ、3…原燃料タンク、4…原燃料ポンプ、5…脱硫器、6…気化器、7…改質器、8…空気ブロアー、9…高温シフト反応器、10…低温シフト反応器、11…一酸化炭素選択酸化反応器、12…アノード、13…カソード、14…固体高分子電解質、15…電気負荷、16…排気口、17…固体高分子形燃料電池、18…加温用バーナー。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔性無機酸化物と、ニッケル及び／又は酸化ニッケルと、酸化亜鉛と、コバルト及び／又は酸化コバルトと、モリブデン及び／又は酸化モリブデンと、を含有し、脱硫剤の全質量を基準として、酸化物換算で、前記多孔性無機酸化物の含有量が10～30質量%であり、前記ニッケル及び／又は酸化ニッケルの含有量が45～75質量%であり、前記酸化亜鉛の含有量が3～40質量%であることを特徴とする炭化水素用脱硫剤。
- [請求項2] 酸化リンを更に含有することを特徴とする請求項1記載の炭化水素用脱硫剤。
- [請求項3] 前記多孔性無機酸化物としてシリカを含有することを特徴とする請求項1又は2記載の炭化水素用脱硫剤。
- [請求項4] ニッケル化合物、亜鉛化合物並びに多孔性無機酸化物及び／又はその前駆体を含有する溶液又は懸濁液から共沈物を生じさせる第1の工程と、
前記共沈物について洗浄、乾燥及び焼成を順次行う第2の工程と、
前記第2の工程における焼成後の前記共沈物に、コバルト化合物及びモリブデン化合物を担持して担持物を得る第3の工程と、
前記担持物について乾燥及び焼成を順次行い、多孔性無機酸化物と、ニッケル及び／又は酸化ニッケルと、酸化亜鉛と、コバルト及び／又は酸化コバルトと、モリブデン及び／又は酸化モリブデンと、を含有し、脱硫剤の全質量を基準として、酸化物換算で、前記多孔性無機酸化物の含有量が10～30質量%であり、前記ニッケル及び／又は酸化ニッケルの含有量が45～75質量%であり、前記酸化亜鉛の含有量が3～40質量%である炭化水素用脱硫剤を得る第4の工程と、
を備えることを特徴とする炭化水素用脱硫剤の製造方法。
- [請求項5] 前記第3の工程において、前記共沈物にリン化合物を更に担持させることを特徴とする請求項4に記載の炭化水素用脱硫剤の製造方法。

- [請求項6] 前記第1の工程における前記溶液又は懸濁液が、前記多孔性無機酸化物及び／又はその前駆体として、シリカ及び／又はその前駆体を含有することを特徴とする請求項4又は5に記載の炭化水素用脱硫剤の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～3のいずれか1項記載の炭化水素用脱硫剤と液相の灯油とを接触させることを特徴とする灯油の脱硫方法。
- [請求項8] 前記脱硫剤と前記灯油とを、温度0～400℃、圧力0.1～1.1MPa、液空間速度0.01～100hr⁻¹の条件にて接触させることを特徴とする請求項7記載の灯油の脱硫方法。
- [請求項9] 炭化水素を含む原燃料と請求項1～3のいずれか1項記載の炭化水素用脱硫剤とを接触させることによって前記原燃料の脱硫を行う脱硫部と、
前記脱硫器による脱硫後の燃料を改質する改質部と、
前記改質器による改質後の燃料中の一酸化炭素をシフト反応により低減して燃料ガスを生成させるシフト反応部と、
前記燃料ガスを用いて発電を行う発電部と、
を備えることを特徴とする燃料電池システム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/88(2006.01)i, B01J27/19(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, C01B3/48(2006.01)i, C10G25/00(2006.01)i, C10G29/04(2006.01)i

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)

B01J23/88, B01J27/19, C01B3/38, C01B3/48, C10G25/00, C10G29/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-278839 A (Cosmo Oil Co., Ltd.), 10 December 1991 (10.12.1991), claims; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2006-117921 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), claims; examples; drawings (Family: none)	1-9
A	WO 2006/070660 A1 (Japan Energy Corp.), 06 July 2006 (06.07.2006), claims; examples & EP 1832645 A1 & KR 10-2007-0108509 A & US 2007/0261994 A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family 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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 March, 2010 (09.03.10)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2010 (23.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071039

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-500978 A (Phillips Petroleum Co.), 15 January 2004 (15.01.2004), claims; examples & JP 2005-522536 A & US 6429170 B1 & US 2003/0064889 A1 & US 2004/0048743 A1 & US 2004/0140244 A1 & US 6864215 B2 & US 2003/0032555 A1 & WO 2001/091899 A1 & WO 2003/086621 A1 & WO 2005/058468 A2 & CN 1422177 A & CN 1627988 A	1-9
A	JP 2008-023524 A (IFP), 07 February 2008 (07.02.2008), claims; examples & US 2008/0020926 A1 & EP 1892038 A1 & FR 2903979 A & CN 101152630 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/88(2006.01)i, B01J27/19(2006.01)i, C01B3/38(2006.01)i, C01B3/48(2006.01)i, C10G25/00(2006.01)i, C10G29/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/88, B01J27/19, C01B3/38, C01B3/48, C10G25/00, C10G29/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 3-278839 A (コスモ石油株式会社) 1991.12.10 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-117921 A (出光興産株式会社) 2006.05.11 特許請求の範囲、実施例、図面 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2006/070660 A1 (株式会社ジャパンエナジー) 2006.07.06 請求の範囲、実施例 & EP 1832645 A1 & KR 10-2007-0108509 A & US 2007/0261994 A1	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-500978 A (フィリツプス ピトロリアム カンパニー) 2004.01.15, 特許請求の範囲、実例 & JP 2005-522536 A & US 6429170 B1 & US 2003/0064889 A1 & US 2004/0048743 A1 & US 2004/0140244 A1 & US 6864215 B2 & US 2003/0032555 A1 & WO 2001/091899 A1 & WO 2003/086621 A1 & WO 2005/058468 A2 & CN 1422177 A & CN 1627988 A	1-9
A	JP 2008-023524 A (イエフペ) 2008.02.07 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0020926 A1 & EP 1892038 A1 & FR 2903979 A & CN 101152630 A	1-9