

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-502983

(P2005-502983A)

(43) 公表日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/06	HO 1 M 8/06	4 G 1 4 0
CO 1 B 3/38	CO 1 B 3/38	5 H 0 2 7
C 1 O G 17/095	C 1 O G 17/095	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2003-526818 (P2003-526818)	(71) 出願人	397035070 ビービー ピー・エル・シー・ 英国 ロンドン エスタブリッシュ 1 ワイ 4 ピーディーセント・ジェームズ スクウ エア 1
(86) (22) 出願日	平成14年8月28日 (2002. 8. 28)	(74) 代理人	100064012 弁理士 浜田 治雄
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月10日 (2004. 3. 10)	(72) 発明者	ホッジス, マイケル, グレアム イギリス国、ジーユー5 Oエスエイ、サ リー、ウォナーシュ、バーネット レーン 、ノーズリー (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/003942	F ターム (参考)	4G140 EA01 EA06 EB01 EB12 EB22 EC03 EC08 5H027 AA02 BA01 BA16
(87) 国際公開番号	W02003/022735		
(87) 国際公開日	平成15年3月20日 (2003. 3. 20)		
(31) 優先権主張番号	0121871.8		
(32) 優先日	平成13年9月11日 (2001. 9. 11)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素の生成

(57) 【要約】

炭化水素供給物の少なくとも一部をアルキル化するのに有効な条件下で、アルキル化剤を包含する液体炭化水素供給物を酸性触媒と接触させることにより得られる炭化水素燃料組成物を供給し；炭化水素燃料組成物を水素へ転換し；そして状況に応じて生成された水素を燃料電池中へ導入することにより、炭化水素燃料組成物から燃料電池用水素を生成する方法。好ましい実施の形態において、液体炭化水素供給物が更に含硫不純物からなり、その少なくとも一部はアルキル化ステップの間にアルキル化される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池用の水素を炭化水素燃料組成物から生成する方法であって、前記方法が、炭化水素供給物の少なくとも一部をアルキル化するのに有効な条件下で、アルキル化剤を包含する液体炭化水素供給物を酸性触媒と接触させることにより得られる炭化水素燃料組成物を供給し

炭化水素燃料組成物を水素へ転換し；そして、

状況に応じて生成された水素を燃料電池中へ導入するステップからなる、燃料電池用の水素を炭化水素燃料組成物から生成する方法。

【請求項 2】

液体炭化水素供給物が軽質ナフサ、ヘビー・ナフサ、ガソリン、灯油、ビス・ブローケンガソリン (vis - broken gasoline)、触媒性加熱分解スピリット (cat. cracked spirit)、コーカーガソリン (coker gasoline) 及び軽質サイクルオイル (light cycle oil)、触媒性クラッキング工程由来のナフサ及び選択的に水素処理されたナフサから構成される群から選択される請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

液体炭化水素供給物が更に含硫不純物からなり、その少なくとも一部がアルキル化ステップの間にアルキル化される請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

30% 以上、より望ましくは 50% 以上、そして最も望ましくは 90% 以上の含硫核種がアルキル化ステップの間にアルキル化される請求項 3 記載の方法。

20

【請求項 5】

液体炭化水素供給物が更にアルキル化ステップの間にアルキル化される芳香族化合物からなる請求項 1 乃至 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

炭化水素と低濃度の含硫不純物及び / 又は芳香族化合物とからなる低沸騰分留がアルキル化ステップから燃料組成物として回収される請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 7】

低沸点分留が蒸留によって回収される請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 8】

低沸騰分留が 215 未満、より望ましくは 180 未満、例えば 100 及び 175 の間の最終沸点を有する請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

アルキル化ステップから回収された炭化水素燃料組成物のオレフィン含量が 40 重量% 未満、望ましくは 30 重量% 未満、より望ましくは 20 重量% 未満、そして最も望ましくは 10 重量% 未満であり；

芳香族化合物の含量が 35 重量% 未満、望ましくは 25 重量% 未満、より望ましくは 5 重量% 未満であり；

最終沸点 (fbp) が 215 未満、より望ましくは 180 未満、例えば 100 及び 175 の間であり；そして、

40

硫黄の含量が 60 ppm 未満、望ましくは 10 ppm 未満、より望ましくは 5 ppm 未満、最も望ましくは 2 ppm 未満である請求項 1 乃至 8 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 10】

炭化水素燃料組成物が少なくとも 80 のモータ法オクタン価 (MON) 及び少なくとも 90 のリサーチ法オクタン価 (RON) を有し、望ましくは少なくとも 85 の MON 及び少なくとも 95 の RON を有する請求項 1 乃至 9 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 11】

炭化水素燃料組成物が水素へ転換される前に添加剤の一つ以上を炭化水素燃料組成物へ導入するステップから更になる請求項 1 乃至 10 の何れか一項に記載の方法。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は燃料電池用の水素の生成方法に関する。

【0002】

燃料電池は水素燃料と空気からの酸素とを結合し電気、熱及び水を生成する電気化学装置である。燃料電池は燃焼なしで作動するので、そのことが燃料電池をクリーンで高効率なエネルギー源としている。乗り物の動力源として燃料電池を使用することへの関心が広まっている。

【0003】

燃料電池に採用される水素は直接蓄えられるか、或いは例えば炭化水素を水素と一酸化炭素及び/又は二酸化炭素とに転換することによってその場で生成されることが可能である。この転換工程は触媒があろうがなかろうが炭化水素を部分酸化することによって実施され得る。別の方法として、炭化水素燃料は状況に応じて触媒の存在下で水蒸気改質することによって水素に転換してもよい。

【0004】

従来の自動車用ガソリンを改質して燃料電池のための水素を生成する試みがなされている。しかしながら、そのような試みはコークスのような副産物をもたらし、これは改質触媒に損傷を与えてしまう。加えて、ガソリン中の硫黄分が改質触媒と燃料電池スタックの両方の性能劣化を招いてしまう。

【0005】

炭化水素燃料組成物がこれらの問題を軽減することがここにおいて見出された。

【0006】

本発明によると、燃料電池用の水素を炭化水素燃料組成物から生成する方法であって、前記方法が、

炭化水素供給物の少なくとも一部をアルキル化するのに有効な条件下で、アルキル化剤を包含する液体炭化水素供給物を酸性触媒と接触させることにより得られる炭化水素燃料組成物を供給し；

炭化水素燃料組成物を水素へ転換し；そして、

状況に応じて生成された水素を燃料電池中へ導入するステップからなる方法が提供される。

【0007】

好ましい実施の形態において、本方法は：

液体炭化水素供給物の少なくとも一部をアルキル化するのに有効な条件下で、アルキル化剤を包含する液体炭化水素供給物を酸性触媒と接触させ；

生成物の少なくとも一部をアルキル化ステップから回収し、炭化水素燃料組成物を生成し、

炭化水素燃料組成物を水素に転換し、そして、

生成された水素を燃料電池中へ導入することからなる。

【0008】

液体炭化水素供給物は10乃至345の範囲、望ましくは10乃至249の範囲にて沸点に達し得る。そのような供給物は石炭液化由来生成物の精製やオイル・シェール及びタール・サンドの加工はもとより石油の精製において遭遇し得る。そのような供給物は典型的には炭化水素の複合混合物からなる。好適な供給物の例としては軽質ナフサ、ヘビー・ナフサ、ガソリン、灯油、ピス・ブローケンガソリン(v i s - b r o k e n g a s o l i n e)、触媒性加熱分解スピリット(c a t . c r a c k e d s p i r i t)、コーカーガソリン(c o k e r g a s o l i n e)及び軽質サイクルオイル(l i g h t c y c l e o i l)が挙げられる。供給物は選択的に例えばそれらがアルキル化される前又は後に水素処理され得る。本発明の好ましい実施の形態において、触媒性クラッキング工程由来のナフサ又は選択的に水素処理されたナフサ(例えば、触媒性クラッキング工程由来)は液体炭化水素供給物として採用される。好適な供給物は米国特許第58

10

20

30

40

50

63419号明細書、米国特許第6025534号明細書及び米国特許第6048451号明細書に詳細に記載されており、その内容は参照としてここに組み込まれる。

【0009】

液体炭化水素供給物はアルキル化剤を包含する。そのようなアルキル化剤は供給物中に添加されるか先天的に存在し得る。好適なアルキル化剤としてはオレフィン、アルコール（例えば第一、第二及び第三アルコール）及びそれらの混合物が挙げられる。アルキル化剤は3乃至20炭素原子、望ましくは3乃至10炭素原子からなっていてよい。

【0010】

本発明の好ましい実施の形態において、一つ以上のオレフィンがアルキル化剤として採用される。好適なオレフィンとしては環状オレフィン、置換環状オレフィン及び式 $R_1R_2C=CR_2R_2$ 10
C = CR₂R₂ 10
ここにおいてR₁はヒドロカルビル基、及び各R₂は個別に水素又はヒドロカルビル基であるオレフィンが挙げられる。好ましいオレフィンは3乃至15炭素原子、望ましくは4乃至10炭素原子、例えば5乃至7炭素原子からなる。そのようなオレフィンは液体炭化水素供給物中に元来存在していてもよく、又は意図的に供給物へ添加してもよい。

【0011】

好適な環状オレフィン及び置換環状オレフィンの例としては、シクロペンテン、1-メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン及び4-メチルシクロオクテンが挙げられる。 20

【0012】

式 $R_1R_2C=CR_2R_2$ の好適なオレフィンの例としてはプロペン、2-メチルプロペン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン、2-エチル-1-ブテン、2-エチル-3-メチル-1-ブテン、2,3,3-トリメチル-1-ブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、1-オクテン、2-オクテン、3-オクテン及び 30
4-オクテンが挙げられる。

【0013】

アルキル化剤の他に、液体炭化水素供給物は含硫不純物を含有してもよい。そのような含硫不純物としてはメルカプタン、チオフエン及びベンゾチオフエニック化合物のような芳香族、非芳香族化合物が挙げられる。具体的な例としてはチオフエン、2-メチルチオフエン、3-メチルチオフエン、2,3-ジメチルチオフエン、2,5-ジメチルチオフエン、2-エチルチオフエン、3-エチルチオフエン、ベンゾチオフエン、2-メチルベンゾチオフエン、2,3-ジメチルベンゾチオフエン及び3-エチルベンゾチオフエンが挙げられる。以下により詳細に記載されるように、供給物中の含硫核種の少なくとも一部がアルキル化ステップの間にアルキル化されてもよい。望ましくは30%以上、より望ましくは50%以上、そして最も望ましくは90%以上の含硫核種がアルキル化される。 40

【0014】

液体炭化水素供給物はまたトルエン、o-m-p-キシレン及びトリメチルベンゼンのような芳香族化合物を包含していてもよい。これらの核種はまた以下に記載のようにアルキル化ステップにおいてアルキル化されてもよい。

【0015】

液体炭化水素供給物はまたジオレフィンを包含していてもよい。しかしながら、供給物中のジオレフィンの濃度は例えば選択的な又は従来の水素処理によって減少させてもよい。

【0016】

液体炭化水素供給物が酸性触媒とアルキル化条件の下で接触されるとき、炭化水素供給物 50

の少なくとも一部がアルキル化される。従って、供給物中の如何なるアルキル化された核種の濃度も増加し得る。同時に、供給物中の如何なるアルキル化剤（例えばオレフィン）の濃度は減少し得る。オレフィンが供給物中に存在する場合、これらはまた高分子量の生成物へオリゴマー化又は異性化されてもよい。

【0017】

アルキル化ステップにおいてアルキル化され得る核種の例としては含硫不純物及び芳香族化合物が挙げられる。そのようなアルキル化可能な核種はより大量に置換されそしてそれ故高分子量の生成物へとアルキル化される。たとえば、チオフェンはアルキル化されアルキル化されたチオフェンを生成し得、メルカプタンはアルキル化され高硫化核種を生成し得る。もちろん、モノ-及びポリ-アルキル化反応の両者が起こることは評価される。アルキル化反応は米国特許第5863419号明細書、米国特許第6025534号明細書及び米国特許第6048451号明細書に詳細に記載されており、その内容は参照としてここに組み込まれる。

10

【0018】

アルキル化された生成物はそれらのアルキル化されていない対照物より高い沸点を有している傾向にあるので、液体炭化水素供給物の一部はアルキル化ステップにおいて高沸騰生成物へ転換される。これらの高沸騰生成物は例えば蒸留によって高沸騰分留として分離され得る。この高沸騰分留の最終沸点（final boiling point）は170より高く、望ましくは200より高くそしてより望ましくは220より高くてもよい。低沸騰分留もまたアルキル化ステップから例えば蒸留によって回収されてもよい。この低沸騰分留は215未満、より望ましくは180未満、例えば100乃至175の間最終沸点を有してもよい。

20

【0019】

低沸騰分留は炭化水素、及び低濃度の含硫不純物及び/又は芳香族化合物からなってもよい。液体炭化水素供給物中に元来存在しているオレフィンがアルキル化反応を伴うか及び/又はポリマー化するかの何れかで、高沸騰成分を形成し得るので、低沸騰分留におけるオレフィン濃度もまた減少し得る。好ましい実施の形態において、この低沸騰分留が炭化水素燃料組成物として回収されるものである。この炭化水素燃焼組成物は次に燃料電池用の水素へ転換される。

【0020】

望ましくは、アルキル化ステップは炭化水素供給物の硫黄含量、芳香族含有量及びオレフィン含量の一つ以上を減少させる。アルキル化ステップは炭化水素供給物のパラフィン含量を増加させ得る。従って、触媒性加熱分解スピリット（cat. cracked spirit）は燃料用の水素の生成における使用のためにより好適にされる。

30

【0021】

好ましい実施の形態において、アルキル化ステップから回収された炭化水素燃料組成物は：

そのオレフィン含量が40重量%未満、望ましくは30重量%未満、より望ましくは20重量%未満、そして最も望ましくは10重量%未満であり；

芳香族の含量が35重量%未満、望ましくは25重量%未満、より望ましくは5重量%未満であり；

40

最終沸点（fbp）が215未満、より望ましくは180未満、例えば100及び175の間であり；そして、

硫黄の含量が60ppm未満、望ましくは10ppm未満、より望ましくは5ppm未満、最も望ましくは2ppm未満である。

【0022】

炭化水素燃料組成物はまたベンゼン含量が5重量%未満、望ましくは1重量%未満であってよい。該組成物のジオレフィン含量はまた5重量%未満、望ましくは1重量%未満、より望ましくは0.1重量%未満であってよい。

【0023】

50

上記のように、高沸騰分留はアルキル化反応から分離され得る。この高沸騰分留は典型的には芳香族化合物及び含硫不純物を含む高沸騰成分を含有する。これらの高沸騰成分のいくつかはアルキル化され得、一方その他のものはアルキル化ステップにおいてアルキル化され得ない。アルキル化されない不純物としては多置換チオフェン、ベンゾチオフェン及び置換ベンゾチオフェンが挙げられる。

【0024】

高沸騰分留はアルキル化条件の下で分留を酸性触媒に接触させることにより更にアルキル化され得る。状況に応じて、第二アルキル化ステップを促進するために、更なるアルキル化剤を反応へ添加してもよい。アルキル化は高沸騰分留の少なくとも一部をより高い沸騰成分へ転換する。これらのより高い沸騰成分は例えば分別蒸留によって分離され得る。第二の低沸騰分留もまたこの第二のアルキル化ステップから回収され得る。

10

【0025】

この第二の低沸騰分留は一般的に低濃度の含硫不純物及び/又は芳香族化合物を有する。第二の低沸騰分留は炭化水素燃料組成物として回収され得、そして燃料電池用の水素へ転換され得る。第二の低沸騰分留を第一の低沸騰分留と混合して、水素への転換に好適な炭化水素燃料組成物を生成することは可能であり得る。

【0026】

アルキル化ステップは第二及びそれに続く高沸騰分留にて繰り返され、第三及びそれに続く高及び低沸騰分留を生成してもよい。

【0027】

如何なる好適な酸性触媒も本発明のアルキル化ステップにおいて採用され得る。好適な酸触媒は米国特許第5863419号明細書、米国特許第6025534号明細書、米国特許第6048451号明細書及び米国特許第6059962号明細書中に詳細に記載されており、これらは参照としてここに組み込まれる。そのような酸としてはリン酸、硫酸、ホウ酸、HF、フルオロスルホン酸、トリ-フルオロメタンスルホン酸及びジヒドロキシホウフッ化水素酸といったブレンステッド酸が挙げられる。 BF_3 、 BCl_3 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 SbF_5 、 $SbCl_5$ と、 $AlCl_3$ 及びHClの組み合わせのようなルイス酸もまた好適であり得る。酸性触媒はまた担持されていてもされていなくてもよい。好ましい実施の形態において、固体リン酸触媒が採用される。

20

30

【0028】

アルキル化反応は昇温された温度にて実施され得る。例えば、50 を超える、望ましくは100 を超える、より望ましくは125 を超える温度が採用され得る。好ましい実施の形態において、アルキル化反応は100乃至350、望ましくは125乃至250にて実施される。多段式アルキル化ステップが達成される場合、アルキル化温度は続いて起こる各アルキル化ステップで異なっていてよい。

【0029】

反応圧力は0.01乃至200気圧、望ましくは1乃至100気圧の範囲である。好適なアルキル化条件における更なる詳細は米国特許第5863419号明細書、米国特許第6025534号明細書、米国特許第6048451号明細書及び米国特許第6059962号明細書中に記載されている。

40

【0030】

好ましい実施の形態において、本発明の方法は更に二硫化水素ステップからなる。この二硫化水素反応はアルキル化ステップの前、同時又は後に実施され得る。好ましい実施の形態において、アルキル化反応から回収された炭化水素燃料組成物は二硫化水素化されて(hydrodesulphurised)その硫黄含量を更に減少させる。従来の及び/又は選択的な二硫化水素方法が採用され得る。ひとたび二硫化水素化されると、炭化水素燃料組成物は水素へ転換され得る。

【0031】

二硫化水素化ステップに加えて又はそれとは別に、炭化水素燃料組成物の全て又は如何な

50

るサブ分留も硫黄トラップのような二硫化装置を通過する可能性がある。そのような装置は液体、液体/液体又は固体を基にしたシステムであってよく、炭化水素燃料組成物由来の如何なる含硫不純物をも例えば吸着、吸収又は別の方法で除去するために採用され得る。硫黄トラップは炭化水素燃料組成物中の硫黄及びメルカプタン不純物の除去に特に効果的であり得る。

【0032】

炭化水素燃料組成物は少なくとも80のモータ法オクタン価(MON)及び少なくとも90のリサーチ法オクタン価(RON)を有する。望ましくは、燃料組成物は少なくとも85のMON及び少なくとも95のRONを有する。

【0033】

炭化水素燃料組成物は100までの、望ましくは35乃至100、より望ましくは45乃至100kPaのリード蒸気圧(RVP)を有してもよい。

【0034】

炭化水素燃料組成物の密度は 0.4 g/cm^3 より大きく、望ましくは 0.5 g/cm^3 より大きく、より望ましくは 0.7 g/cm^3 より大きく、最も望ましくは 0.7 乃至 0.8 g/cm^3 であってよい。

【0035】

本発明の方法は更に、炭化水素燃料組成物が水素へ転換される前に、添加剤を一つ以上炭化水素燃料組成物へ導入するステップからなっていてよい。好適な添加剤としては従来の内燃エンジンガソリンにて採用される添加剤が挙げられる。そのような添加剤としては清浄剤(detergent)、持続性添加剤(stability additive)、酸化防止剤及び金属活性低下剤、そして炭化水素燃料を内燃エンジン用燃料として使用することが可能な如何なる別の添加剤が挙げられる。炭化水素燃料組成物は如何なる好適な技術を用いて水素へ転換されてもよい。例えば、部分酸化及び/又は改質が採用され得る。典型的には、炭化水素燃料組成物は水素、一酸化炭素及び/又は二酸化炭素からなる生成物流へ転換される。一般的に、一酸化炭素及び二酸化炭素の両方が生成される。例えば、生産物流中の一酸化炭素の二酸化炭素に対するモル比率は $0.1:1$ 乃至 $10:1$ である。

【0036】

本発明のある実施の形態において、炭化水素燃料組成物は該組成物をスチーム改質条件の下でスチームと反応させて水素及び一酸化炭素及び/又は二酸化炭素を生成することによって水素へ転換される。スチーム改質は触媒があるとなかろうと何れかで実施され得る。好適な触媒は当技術分野で知られている。それらとしてはロジウム、ニッケル、コバルト、プラチナ、パラジウム、ルテニウム及びイリジウムのような遷移金属触媒が挙げられる。従来のスチーム改質温度及び圧力が採用され得る。

【0037】

本発明の別の実施の形態において、炭化水素燃料組成物は該組成物を部分酸化条件の下で酸素と反応させて水素及び一酸化炭素及び/又は二酸化炭素を生成することによって水素へ転換される。部分酸化反応は部分酸化触媒があるとなかろうと実施され得る。好適な部分酸化触媒は当技術分野において周知である。それらとしてはロジウム、ニッケル、コバルト、プラチナ、パラジウム、ルテニウム及びイリジウムのような遷移金属触媒が挙げられる。従来の部分酸化温度及び圧力が採用され得る。

【0038】

炭化水素燃料組成物が水素へ転換される場合、一酸化炭素もまた一般的に生成される。本発明のある実施の形態において、一酸化炭素は生成物流から酸化によって除去される。反応は一酸化炭素を二酸化炭素に転換し、本工程において放熱する。この熱は炭化水素燃料組成物の水素への転換を促進するために使用され得る。

【0039】

その上又は別の方法として、一酸化炭素は水移動反応によって除去され得る。水移動反応において、一酸化炭素は触媒の存在下に水と反応し二酸化炭素及び水素を生成する。好適

10

20

30

40

50

な水移動触媒としては酸化鉄及び酸化クロムが挙げられる。水移動反応において生成された水素は炭化水素燃料組成物の転換によって生成された水素と相まって燃料電池へ導入される。

【0040】

本発明の方法において生成された水素は燃料電池、望ましくは乗用車、貨物自動車、トラック、スポーツ用途車又はバスのような乗り物に動力を供給するための燃料電池へ導入され得る。水素は燃料電池へ直接供給されるか或いは燃料電池へ導入される前に例えば保存ユニット中へ保存されてもよい。水素が燃料電池へ導入される前に保存される場合、保存ユニットは燃料電池を動力源とした乗り物及び/又は固定貯蔵所に設置され得る。

【0041】

燃料電池が乗り物に動力を供給する場合、実質的に全ての乗り物のエネルギー需要を満たすのに必要な実質的に全ての動力を生み出すために使用され得る。しかしながら、ある場合において、燃料電池は100%の動力を生み出すために好適ではないことがある。従って、更なる動力源が必要であり得る。そのような源としては従来の電気化学電池、太陽電池及び内燃エンジンが挙げられる。内燃エンジンが採用される場合、炭化水素燃料組成物は直接内燃エンジン中へ導入され得、燃焼されてエネルギーを生み出す。

【0042】

注目すべきは、本発明において採用された炭化水素燃料組成物はまた内燃エンジン用のガソリンとして採用されてもよいことである。本発明は以下の試験を参照することによってここに例証されている。

【0043】

実施例1

軽質触媒性加熱分解ナフサのサンプルをアルキル化し、蒸留によって分留し、そして低沸騰分留をカセイソーダにて抽出して非ジ-オレフィン、低硫黄還元芳香族及びオレフィン燃料を産出した、表1。

【0044】

【表1】

10

20

表1

	アルキル化 への供給物	アルキル化 された生成 物	アルキル化 された生成 物 沸 点 < 100C	アルキル化 された生成 物 沸点<100 C 苛性洗淨済 み
パラフィン 重量%	33	37	59	59
ナフテン 重量%	10	8	9	9
オレフィン 重量%	37	34	28	28
環状-オレフィン 重 量%	6	3	1	1
芳香族化 重量%	13	12	2	2
メルカプタン S p p m w t S	74	21	15	<2
チオフェニック S p p m w t S	7	7	1	1
総 S p p m w t S	81	98	13	<3
RON	94	94		91
MON	80	82		82
(R+M) / 2	87	88		87
RVP PRVR GR AB (Kpa)	98	81		92
IBP	27.2	29.6	30.0	28.4
T50	59.4	77.8	52.8	53.3
T90	113.3	165.4	78.3	77.9
T95	130.0	190.2	84.4	83.8
FBP	152.9	216.7	109.4	110.8

10

20

30

40

50

【0045】

実施例2

更なる軽質触媒性加熱分解ナフサのサンプルをアルキル化し、酸洗淨し、そして蒸留によって分留し低硫黄、還元芳香族及びオレフィン燃料を産出した、表2。

【0046】

【表2】

表2

	アルキル化 への供給物	アルキル化 された生成 物	アルキル化 された生成 物 沸点<160 C	アルキル化 された生成 物 沸点<100 C
パラフィン 重量%	33.3	34.1	38.0	48.0
ナフテン 重量%	11.1	12.3	13.0	11.8
オレフィン 重量%	37.3	34.2	32.9	34.4
環状-オレフィン 重 量%	5.7	3.3	3.2	1.7
芳香族 重量%	12.4	16.0	12.7	4.1
メルカプタン S p p m w t S	6	3	4	6
チオフェニック S p p m w t S	146	200	68	16
スルファイド S p p m w t S	58	7	10	6
総 S p p m w t S	210	210	82	27
RON	90.8	89.5		88.7
MON	80	79.3		80.1
(R+M) / 2	85.4	84.4		84.4
RVP	61			63.6
密度	0.7152	0.7325	0.7177	0.6889
IBP	38.9	41.6	42.2	40.9
T50	84.9	102.3	91.7	69.8
T90	135.0	171.4	130.3	90.3
T95	148.1	211.5	137.3	94.6
FBP	157.4	237.1	147.1	103.8

10

20

30

40

50

【0047】

実施例3

実施例2における表2からの以下のサンプルを自熱式改質装置における炭化水素燃料として以下のように試験した。

【0048】

サンプルA：アルキル化への供給

サンプルB：アルキル化された生成物 沸点<160C

サンプルC：アルキル化された生成物 沸点<100C

【0049】

全ての試験を水噴霧器、燃料噴霧器、石英製の反応器及びガスサンプリングシステムから

構成される自熱式改質 (ATR) リグ中にて遂行した。1 時間当たりのガス空間速度 (GHSV) が $19,000 \text{ hr}^{-1}$ で、酸素の炭素に対する公称モル比率 (O/C) が 0.9 で、そしてスチームの炭素に対する公称モル比率 (S/C) が 0.5 であるという一次条件の下で、燃料、水及び空気を最初に石英反応器へガス状反応物質流として供給した。一次条件の下で一時間経過後、スチームの炭素に対する公称モル比率 (S/C) が 0.07 で、一方、GHSV は $19,000 \text{ hr}^{-1}$ に、そして酸素の炭素に対する公称モル比率 (O/C) は 0.9 に維持した二次条件へステップを迅速に変化させ。試験を二次条件の下で更に 1 時間実行した。改質触媒は 2 重量% のプラチナ及び 1 重量% のロジウムがロードされアルミナ薄め塗装されたコージライトモノリスを使用しており、そしてジョンソンマッテーイによって提供された。円筒形の触媒は平方インチ (CPI) 当たり 900 個の溝を備えた 30 mm の長さ及び 27 mm の直径であった。

10

【0050】

ガス状反応物質流中に必須の O/C 及び S/C 比率並びに GHSV を規定するために選ばれた流速で燃料供給流及び空気/水供給流を分離噴霧器中へポンプで注入した。空気/水供給流の蒸気から生成された流れと空気との混合物中へ気化した燃料流を注入し、ガス状反応物流を発生させた。熱移動のために噴霧器中に巨大な表面積を備えること及び多数の混合チューブを使用することによって混合燃料及び空気/水供給流の迅速な気化及び徹底的な混合が達成された。ガス上反応物流を石英製の反応器へ直接供給した。これは垂直に配置された 300 mm の長さの反応器供給管で構成され、これは直径 28 mm の反応域を形成するため広がっており、その底部には焼結物を備えている。円筒形の触媒を好適なシーリング材でその外周を包み、そして反応域中へ焼結物に触れるようにロードした。焼結物に触れている熱電対によって制御して反応器供給管を第一環状炉で加熱することによりガス状の反応物流の予備加熱温度を 300 に維持した。石英製の反応器の反応域を第二環状炉中で囲んだ。その温度を熱化学データすなわち S/C = 0.5 で 839、S/C = 0.07 で 880 に基づき、予想触媒出口温度とすることになっている。石英ウールの栓を触媒上部の反応域中へ挿入し、触媒からの放射損失を最小化した。

20

【0051】

触媒からのガス状生成物流を上部の触媒の表面の 10 mm 上でサンプリングし、その組成物をオンライン及びオフラインガスクロマトグラフィ (GC) で測定した。GC データを用いて達成されたマスバランスからサンプリングされたガス状生成物流中の水分濃度を計算しそして次にそれらの結果の正規化のために使用した。

30

【0052】

各 2 時間の試験の最後に、燃料及び空気/水供給流を停止し、石英反応器を通過させて窒素パージを開始し、第一 (予備加熱) 及び第二 (反応域) 炉への動力を低下させた。反応域からアンロードする前に触媒を冷却した。

【0053】

各 2 時間の長い試験の後に、触媒に蓄積した炭素をプログラムされた温度酸化 (TPO: temperature programmed oxidation) によって測定した。触媒を酸素/ヘリウム流中にて室温から $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ へ $20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱し、この期間の間中に発生した二酸化炭素の濃度を質量分析計を用いて測定した。

40

【0054】

実施例 2 におけるサンプルからの結果を表 3 に示した。これらの結果を多数のパラメータ、すなわち水素生成物、非-メタン炭化水素の出現 (breakthrough) 及び触媒に蓄積した炭素 (触媒炭素)、炭化水素供給より良く ATR において達成されたアルキル化された生成物に基づき示した。更に、 $< 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ にてアルキル化された生成物は同じパラメータに基づき $< 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ にてアルキル化された生成物より良く ATR において達成された。

【0055】

【表 3】

表3 ATRリグ結果

サンプル	試験 番号	O/C (モル)	S/C (モル)	C転換 (%C1)	H ₂ 生成	NMHC* (ppm wt/wt)	触媒炭素 (mg)
アルキル化への供給物	A1	0.88	0.49	100	18.2	利用不可	33.0
	A2	0.89	0.07	99	15.0	103	
アルキル化された生成物 沸点<160C	B1	0.89	0.49	100	18.7	利用不可	22.0
	B2	0.89	0.07	99	15.0	25	
アルキル化された生成物 沸点<100C	C1	0.89	0.50	101	19.3	利用不可	15.9
	C2	0.90	0.07	100	15.8	16	

* NMHC=C1を基準とした非メタン炭化水素の出現 (breakthrough)

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 March 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/022735 A1

(51) International Patent Classification: C01B 3/38, 3/36, 3/34, 3/32, C10G 29/20, I101M 8/06
SI, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/GB02/03942 (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) International Filing Date: 28 August 2002 (28.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 0121871.8 11 September 2001 (11.09.2001) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): BP P.L.C. [GB/GB]; 1 St James's Square, London SW1Y 4PD (GB).

(72) Inventor; and (75) Inventor/Applicant (for US only): HODGES, Michael, Graham [GB/GB]; Knowsleigh, Barnett Lane, Womersley, Sneyd GU5 0SA (GB).

(74) Agent: PERKINS, Nicholas, David; BP International Limited, Patents & Agreements, Chertsey Road, Sunbury on Thames, Middlesex TW16 7LN (GB).

Declarations under Rule 4.17:
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GR, GU, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NZ, OM, PA, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
— of inventorship (Rule 4.17(iii)) for US only

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/022735 A1

(54) Title: PRODUCTION OF HYDROGEN

(57) Abstract: A method of producing hydrogen for a fuel cell from a hydrocarbon fuel composition, by providing a hydrocarbon fuel composition, which is obtained by contacting a liquid hydrocarbon feed comprising an alkylating agent with an acidic catalyst, under conditions effective to alkylate at least a portion of the hydrocarbon feed; converting the hydrocarbon fuel composition into hydrogen; and optionally, introducing the hydrogen produced into a fuel cell. In a preferred embodiment the liquid hydrocarbon feed further comprises sulphur-containing impurities, at least a portion of which are alkylated during the alkylation step.

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

PRODUCTION OF HYDROGEN

The present invention relates to a method of producing hydrogen for a fuel cell.

A fuel cell is an electrochemical device that combines hydrogen fuel and oxygen from the air to produce electricity, heat and water. A fuel cell operates without combustion, making it a clean and efficient source of energy. There is a growing
5 interest in the use of fuel cells as a source of power for vehicles.

The hydrogen employed in a fuel cell can be stored directly, or produced *in-situ*, for example, by converting a hydrocarbon into hydrogen and carbon monoxide and/or carbon dioxide. This conversion process may be carried out by partially oxidizing the hydrocarbon, in the presence or absence of a catalyst. Alternatively, the hydrocarbon
10 fuel may be converted into hydrogen by steam reforming, optionally, in the presence of a catalyst.

Attempts have been made to reform conventional motor gasoline to produce hydrogen for fuel cells. However, such attempts can give rise to by-products, such as coke, which damage the reforming catalyst. In addition, sulphur present in the gasoline
15 can lead to degradation of the performance of both the reforming catalyst and the fuel cell stack.

A hydrocarbon fuel composition has now been found which alleviates these problems.

According to the present invention, there is provided a method of producing
20 hydrogen for a fuel cell from a hydrocarbon fuel composition, said method comprising the steps of:

providing a hydrocarbon fuel composition, which is obtained by contacting a

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

liquid hydrocarbon feed comprising an alkylating agent with an acidic catalyst, under conditions effective to alkylate at least a portion of the hydrocarbon feed;

converting the hydrocarbon fuel composition into hydrogen; and optionally, introducing the hydrogen produced into a fuel cell.

5 In a preferred embodiment, the method comprises:

contacting a liquid hydrocarbon feed comprising an alkylating agent with an acidic catalyst, under conditions effective to alkylate at least a portion of the liquid hydrocarbon feed;

10 recovering at least a portion of the product from the alkylation step to produce a hydrocarbon fuel composition,

converting the hydrocarbon fuel composition into hydrogen, and introducing the hydrogen produced into a fuel cell.

The liquid hydrocarbon feed may boil in the range of 10 to 345°C, preferably, in the range of 10 to 249 °C. Such feeds may be encountered in the refining of petroleum, 15 as well as in the refining of products from coal liquefaction and the processing of oil shale and tar sands. Such feeds typically comprise complex mixtures of hydrocarbons. Examples of suitable feeds include light naphtha, heavy naphtha, gasoline, kerosene, vis-broken gasoline, cat. cracked spirit, coker gasoline and light cycle oil. The feeds may be selectively hydrotreated, for example, before or after they are alkylated. In a 20 preferred embodiment of the invention, naphtha from a catalytic cracking process, or a selectively hydrotreated naphtha (e.g. from a catalytic cracking process) is employed as the liquid hydrocarbon feed. Suitable feeds are described in detail in US 5 863 419, US 6025 534 and US 6 048 451, the contents of which are incorporated herein by reference.

The liquid hydrocarbon feed comprises an alkylating agent. Such alkylating agents 25 may be added to or inherently present in the feed. Suitable alkylating agents include olefins, alcohols (e.g. primary, secondary and tertiary alcohols) and mixtures thereof. The alkylating agent may comprise 3 to 20 carbon atoms, more preferably, 3 to 10 carbon atoms.

In a preferred embodiment of the invention, one or more olefins are employed as 30 alkylating agents. Suitable olefins include cyclic olefins, substituted cyclic olefins, and olefins of the formula $R_1R_2C=CR_3R_4$, wherein R_1 is a hydrocarbyl group, and each R_2 is independently, hydrogen or a hydrocarbyl group. Preferred olefins comprise 3 to 15

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

carbon atoms, more preferably, 4 to 10 carbon atoms, for example, 5 to 7 carbon atoms. Such olefins may be intrinsically present in the liquid hydrocarbon feed, or may be deliberately added to the feed.

Examples of suitable cyclic olefins and substituted cyclic olefins include
5 cyclopentene, 1-methylcyclopentene, cyclohexene, 1-methylcyclohexene, 3-methylcyclohexene, 4-methylcyclohexene, cycloheptene, cyclooctene, and 4-methylcyclooctene.

Examples of suitable olefins of the formula $R_1R_2C=CR_3R_4$ include propene, 2-methylpropene, 1-butene, 2-butene, 2-methyl-1-butene, 3-methyl-1-butene, 2-methyl-2-butene, 2,3-dimethyl-1-butene, 3,3-dimethyl-1-butene, 2,3-dimethyl-2-butene, 2-ethyl-1-butene, 2-ethyl-3-methyl-1-butene, 2,3,3-trimethyl-1-butene, 1-pentene, 2-pentene, 2-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 2,4-dimethyl-1-pentene, 1-hexene, 2-hexene, 3-hexene, 1,3-hexadiene, 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, 2,4-hexadiene, 1-heptene, 2-heptene, 3-heptene, 1-octene, 2-octene, 3-octene, and 4-octene.

15 In addition to an alkylating agent, the liquid hydrocarbon feed may comprise sulphur-containing impurities. Such sulphur containing impurities include aromatic and non-aromatic compounds such as mercaptans, thiophenic and benzothiophenic compounds. Specific examples include thiophene, 2-methylthiophene, 3-methylthiophene, 2,3-dimethylthiophene, 2,5-dimethylthiophene, 2-ethylthiophene, 3-ethylthiophene, benzothiophene, 2-methylbenzothiophene, 2,3-dimethylbenzothiophene, and 3-ethylbenzothiophene. As will be described in greater detail below, at least a portion of the sulphur-containing species in the feed may be alkylated during the alkylation step. Preferably, more than 30%, more preferably, more than 50%, and most preferably, more than 90% of the sulphur-containing species are
25 alkylated.

The liquid hydrocarbon feed may also comprise aromatic compounds, such as toluene, o-m-p-xylene and trimethyl benzene. These species may also be alkylated in the alkylation step, as will be described below.

The liquid hydrocarbon feed may also comprise diolefins. The concentration of
30 diolefins in the feed, however, may be reduced, for example, by selective or conventional hydrotreatment.

When the liquid hydrocarbon feed is contacted with the acidic catalyst under

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

alkylation conditions, at least a portion of the hydrocarbon feed is alkylated. Thus, the concentration of any alkylated species in the feed may increase. At the same time, the concentration of any alkylating agents (e.g. olefins) in the feed may reduce. Where olefins are present in the feed, these may also be oligomerised or isomerised into higher
5 molecular weight products.

Examples of species that may be alkylated in the alkylation step include sulphur-containing impurities and aromatic compounds. Such alkylatable species are alkylated into more heavily substituted, and thus, higher molecular weight products. For example, thiophene may be alkylated to produce an alkylated thiophene, and
10 mercaptans may be alkylated to produce higher sulphide species. It will be appreciated, of course, that both mono- and poly- alkylation reactions may occur. Alkylation reactions are described in more detail in US 5 863 419, US 6025 534 and US 6 048 451, the contents of which are incorporated herein by reference.

As alkylated products tend to have higher boiling points than their unalkylated
15 counterparts, a portion of the liquid hydrocarbon feed is converted to higher boiling products in the alkylation step. These higher boiling products may be separated, for example, by distillation, as a higher boiling fraction. The final boiling point of this higher boiling fraction may be greater than 170°C, preferably, greater than 200°C, and more preferably greater than 220°C. A lower boiling fraction may also be recovered
20 from the alkylation step, for example by distillation. This lower boiling fraction may have a final boiling point of less than 215°C, more preferably, less than 180°C, for example, between 100 and 175°C.

The lower boiling fraction may comprise hydrocarbons, and a reduced concentration of sulphur-containing impurities and/or aromatic compounds. The olefin
25 concentration in the lower boiling fraction may also be reduced, as olefins originally present in the liquid hydrocarbon feed may either have been involved in the alkylation reaction and/or polymerized to form higher boiling components. In a preferred embodiment, it is this lower boiling fraction which is recovered as the hydrocarbon fuel composition. This hydrocarbon fuel composition is then converted to hydrogen for a
30 fuel cell.

Preferably the alkylation step reduces one or more of the sulphur content, the aromatics content and the olefins content of the hydrocarbon feed. The alkylation step

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

may increase the paraffins content of the hydrocarbon feed. Thus, Cat. Cracked Spirit may be rendered more suitable for use in production of hydrogen for a fuel cell.

In a preferred embodiment, the hydrocarbon fuel composition recovered from the alkylation step has :

- 5 an olefin content of less than 40 wt %, preferably, less than 30 wt %, more preferably, less than 20 wt %, and most preferably, less than 10 wt %;
- an aromatics content of less than 35 wt %, preferably, less than 25 wt % and more preferably, less than 5 wt %;
- 10 a final boiling point (fbp) of less than 215°C, more preferably, less than 180°C, for example, between 100 and 175°C; and
- a sulphur content of less than 60 ppm, preferably, less than 10 ppm, more preferably, less than 5 ppm, most preferably, less than 2 ppm.

- The hydrocarbon fuel composition may also have a benzene content of less than 5 wt%, preferably, less than 1 wt %. The diolefin content of the composition may also be
- 15 less than 5 wt %, preferably, less than 1 wt %, more preferably less than 0.1 wt %.

- As mentioned above, a higher boiling fraction may be separated from the alkylation reaction. This higher boiling fraction typically contains high boiling components, including aromatic compounds and sulphur-containing impurities. Some of these high boiling components may have been subjected to alkylation, whilst others
- 20 may not have been alkylated in the alkylation step. Unalkylated impurities include multi-substituted thiophenes, benzothiophene and substituted benzothiophene.

- The higher boiling fraction may be alkylated further by contacting the fraction with an acidic catalyst under alkylation conditions. Optionally, an additional alkylating agent may be added to the reaction to facilitate the second alkylation step. Alkylation
- 25 converts at least a portion of the higher boiling fraction into higher boiling components. These higher boiling components may be separated, for example, by fractional distillation. A second lower boiling fraction may also be recovered from this second alkylation step.

- This second lower boiling fraction generally has a reduced concentration of
- 30 sulphur-containing impurities, and/or aromatic compounds. The second lower boiling fraction may be recovered as the hydrocarbon fuel composition, and converted to hydrogen for a fuel cell. It may be possible to mix the second lower boiling fraction

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

with the first lower boiling fraction to produce a hydrocarbon fuel composition which is suitable for conversion to hydrogen.

The alkylation step may be repeated on the second and subsequent higher boiling fractions to produce third and subsequent higher and lower boiling fractions.

5 Any suitable acidic catalyst may be employed in the alkylation step of the present invention. Suitable acid catalysts are described in detail in US 5 863 419, US 6025 534, US 6 048 451 and US 6 059 962, which is incorporated herein by reference. Such acids include Bronstead acids such as phosphoric acid, sulphuric acid, boric acid, HF, fluorosulphonic acid, tri-fluoromethanesulphonic acid and dihydroxyfluoroboric acid.

10 Lewis acids such as BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , ZnCl_2 , SbF_5 , SbCl_5 and combinations of AlCl_3 and HCl may also be suitable. The acidic catalyst may be supported or unsupported. In a preferred embodiment, a solid phosphoric acid catalyst is employed.

The alkylation reaction may be carried out at elevated temperature. For example, 15 temperatures in excess of 50°C , preferably, in excess of 100°C , and more preferably, in excess of 125°C may be employed. In a preferred embodiment, the alkylation reaction is carried out at 100 to 350°C , preferably, 125 to 250°C . Where multiple alkylation steps are performed, the alkylation temperature may be different for each subsequent alkylation step.

20 Reaction pressures range from 0.01 to 200 atm., preferably, 1 to 100 atm. Further details on suitable alkylation conditions are described in US 5 863 419, US 6025 534, US 6 048 451 and US 6 059 962.

In a preferred embodiment, the method of the present invention further comprises a hydrodesulphurisation step. This hydrodesulphurisation reaction may be carried out 25 before, at the same time, or after the alkylation step. In a preferred embodiment, the hydrocarbon fuel composition recovered from the alkylation reaction is hydrodesulphurised to reduce its sulphur concentration further. Conventional and/or selective hydrodesulphurisation methods may be employed. Once hydrodesulphurised, the hydrocarbon fuel composition may be converted to hydrogen.

30 In addition or as an alternative to the hydrodesulphurisation step, it may be possible to pass the whole or any sub-fraction of the hydrocarbon fuel composition through a desulphurisation device, such as a sulphur trap. Such a device may be a

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

liquid, liquid/liquid or solid based system and may be employed to remove any sulphur-containing impurities from the hydrocarbon fuel composition, for example, by adsorption, absorption or otherwise. Sulphur traps may be particularly effective for the removal of sulphide and mercaptan impurities in the hydrocarbon fuel composition.

5 The hydrocarbon fuel composition may have a Motor Octane Number (MON) of at least 80, and a Research Octane Number (RON) of at least 90. Preferably, the fuel composition has an MON of at least 85, and an RON of at least 95.

The hydrocarbon fuel composition may have a Reid Vapor Pressure (RVP) of up to 100, preferably, 35 to 100, more preferably, 45 to 100 kPa.

10 The density of the hydrocarbon fuel composition may be greater than 0.4 g/cm³, preferably, greater than 0.5 g/cm³, more preferably, greater than 0.7 g/cm³ and most preferably, between 0.7 and 0.8 g/cm³.

The method of the present invention may further comprise the step of introducing one or more additives to the hydrocarbon fuel composition, before the hydrocarbon fuel composition is converted to hydrogen. Suitable additives include those additives employed in conventional, internal combustion engine gasoline. Such additives include detergents, stability additives, antioxidants and metal deactivators, and any other additive that would enable the hydrocarbon fuel to be used as a fuel for an internal combustion engine. The hydrocarbon fuel composition may be converted into hydrogen using any suitable technique. For example, partial oxidation and/or reforming may be employed. Typically, the hydrocarbon fuel composition is converted into a product stream comprising hydrogen, and carbon monoxide and/or carbon dioxide. Generally, both carbon monoxide and carbon dioxide are produced. For example, the mole ratio of carbon monoxide to carbon dioxide in the product stream is 0.1 : 1 to 10 : 1.

25 In one embodiment of the invention, the hydrocarbon fuel composition is converted to hydrogen by reacting the composition with steam under steam reforming conditions to produce hydrogen and carbon monoxide and/or carbon dioxide. Steam reforming may be carried out either in the absence or presence of a catalyst. Suitable catalysts are known in the art. They include transition metal catalysts, such as rhodium, nickel, cobalt, platinum, palladium, ruthenium and iridium. Conventional steam reforming temperatures and pressures may be employed.

30 In another embodiment of the invention, the hydrocarbon fuel composition is

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

converted to hydrogen by reacting composition with oxygen under partial oxidation conditions to produce hydrogen and carbon monoxide and/or carbon dioxide. The partial oxidation reaction may be carried out in the presence or absence of a partial oxidation catalyst. Suitable partial oxidation catalysts are well known in the art. They
5 include transition metal catalysts, such as rhodium, nickel, cobalt, platinum, palladium, ruthenium and iridium. Conventional partial oxidation temperatures and pressures may be employed.

When the hydrocarbon fuel composition is converted to hydrogen, carbon monoxide is also generally produced. In one embodiment of the invention, carbon
10 monoxide is removed from the product stream by oxidation. The reaction converts the carbon monoxide to carbon dioxide, releasing heat in the process. This heat may be used to drive the conversion of the hydrocarbon fuel composition to hydrogen.

Additionally or alternatively, carbon monoxide may be removed by a water shift reaction. In a water shift reaction, carbon monoxide is reacted with water in the
15 presence of a catalyst to produce carbon dioxide and hydrogen. Suitable water shift catalysts include iron oxide and chromic oxide. The hydrogen produced in the water shift reaction may be combined with the hydrogen produced by conversion of the hydrocarbon fuel composition, and introduced to a fuel cell.

The hydrogen produced in the method of the present invention may be introduced
20 to a fuel cell, preferably, a fuel cell for powering a vehicle, such as a car, lorry, truck, sports utility vehicle or bus. The hydrogen may be fed to the fuel cell directly or stored, for example, in a storage unit, prior to being introduced into the fuel cell. Where the hydrogen is stored prior to being introduced to a fuel cell, the storage unit may be located on a fuel-cell powered vehicle and/or at a stationary depot.

25 Where the fuel cell is employed to power a vehicle, it may be used to generate substantially all the power necessary to meet the energy needs of the vehicle. In certain cases, however, the fuel cell may not be suitable for generating 100% of the power. Thus, additional power sources may be required. Such sources include conventional electrochemical cells, solar cells and internal combustion engines. Where an internal
30 combustion engine is employed, the hydrocarbon fuel composition may be introduced directly into the internal combustion engine, and combusted to generate energy.

It should be noted that the hydrocarbon fuel composition employed in the present

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

invention may also be employed as a gasoline for an internal combustion engine.

The invention will now be illustrated by reference to the following experiments.

Example 1

- 5 A sample of light catalytically cracked naphtha was alkylated, fractionated by distillation and lower boiling fraction caustic extracted to yield a no di-olefin, low sulphur reduced aromatics and olefins fuel, Table 1.

Table 1

	Feed To Alkylation	Alkylated Product	Alkylated Product Bp < 100C	Alkylated Product Bp <100C Caustic Washed
Paraffins %wt	33	37	59	59
Naphthenes %wt	10	8	9	9
Olefins %wt	37	34	28	28
Cyclo-Olefins %wt	6	3	1	1
Aromatics %wt	13	12	2	2
Mercaptan S ppm wt S	74	21	15	<2
Thiophenic S ppm wt S	7	7	1	1
Total S ppm wt S	81	98	13	<3
RON	94	94		91
MON	80	82		82
(R+M)/2	87	88		87
RVP PRVR GRAB (Kpa)	98	81		92
IBP	27.2	29.6	30.0	28.4
T50	59.4	77.8	52.8	53.3
T90	113.3	165.4	78.3	77.9
T95	130.0	190.2	84.4	83.8
FBP	152.9	216.7	109.4	110.8

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

Example 2

A sample of a further light catalytically cracked naphtha was alkylated, acid washed, and fractionated by distillation to yield a low sulphur, reduced aromatics and olefins fuel, Table 2.

5

Table 2

	Feed to Alkylation	Alkylated Product	Alkylated Product Bp <160C	Alkylated Product Bp <100C
Paraffins %wt	33.3	34.1	38.0	48.0
Naphthenes %wt	11.1	12.3	13.0	11.8
Olefins %wt	37.3	34.2	32.9	34.4
Cyclo-Olefins %wt	5.7	3.3	3.2	1.7
Aromatics %wt	12.4	16.0	12.7	4.1
Mercaptan S ppm wt S	6	3	4	6
Thiophenic S ppm wt S	146	200	68	16
Sulphide S ppm wt S	58	7	10	6
Total S ppm wt S	210	210	82	27
RON	90.8	89.5		88.7
MON	80	79.3		80.1
(R+M)/2	85.4	84.4		84.4
RVP	61			63.6
Density	0.7152	0.7325	0.7177	0.6889
IBP	38.9	41.6	42.2	40.9
T50	84.9	102.3	91.7	69.8
T90	135.0	171.4	130.3	90.3
T95	148.1	211.5	137.3	94.6
FBP	157.4	237.1	147.1	103.8

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

Example 3

The following samples from Table 2 in Example 2 were tested as hydrocarbon fuels in an autothermal reformer as described below:

Sample A: Feed to Alkylation

5 Sample B: Alkylated Product Bp <160C

Sample C: Alkylated Product Bp <100C

All experiments were performed in an autothermal reformer (ATR) rig consisting of a water vaporiser, fuel vaporiser, quartz reactor and gas sampling system.

10 Fuel, water and air were initially supplied to the quartz reactor as a gaseous reactant stream under a first set of conditions of a gas hourly space velocity (GHSV) of $19,000\text{hr}^{-1}$, a nominal oxygen to carbon molar ratio (O/C) of 0.9 and with a nominal steam to carbon molar ratio (S/C) of 0.5. After one hour under the first set of conditions a rapid step change to a second set of conditions with a nominal steam to carbon molar ratio (S/C) of 0.07 was made, whilst maintaining the GHSV at $19,000\text{hr}^{-1}$ and the nominal oxygen to carbon molar ratio (O/C) at 0.9. The experiment was run under the second set of conditions for a further one hour. The reforming catalyst used an alumina wash-coated cordierite monolith loaded with 2% wt platinum and 1 %wt rhodium and supplied by Johnson Matthey. The cylindrical catalyst was 30 mm long and 27mm in diameter with 900 channels per square inch (CPI).

20 A fuel feed stream and an air/ water feed stream were pumped into separate vaporisers at flow rates chosen to provide the required O/C and S/C ratios and GHSV in the gaseous reactant stream. The vaporised fuel stream was injected into the mixture of air and steam produced from vaporisation of the air/water feed stream to generate the gaseous reactant stream. Rapid vaporisation of the fuel and air/water feed streams and thorough mixing was achieved by providing large surface areas for heat transfer in the vaporisers and the use of a number of mixing tubes. The gaseous reactant stream was supplied directly into a quartz reactor. This consisted of a vertically arranged 300mm long reactor feed pipe, which opened out to form a 28mm diameter reaction zone, with a sinter located at its base. The cylindrical catalyst was wrapped with a suitable sealing material around its circumference and loaded into the reaction zone so it touched the sinter. The gaseous reactant stream preheat temperature was maintained at 300°C by

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

heating the reactor feed pipe with a first tube furnace, controlled by a thermocouple touching the sinter. The reaction zone of the quartz reactor was enclosed within a second tube furnace. Its temperature was set to the expected catalyst exit temperature on the basis of thermochemical data - namely 839°C for S/C = 0.5 and 880°C for S/C = 5 0.07. A plug of quartz wool was inserted into the reaction zone above the catalyst to minimise radiation losses from the catalyst.

A gaseous product stream from the catalyst was sampled 10mm above the upper catalyst surface and its composition was determined by online and offline gas chromatography (GC). The water concentration in the sampled gaseous product stream 10 was calculated from mass balances performed using the GC data and then used for normalisation of those results.

At the end of each two hour experiment, the fuel and air/water feed streams were stopped, a nitrogen purge through the quartz reactor was started and the first (preheat) and second (reaction zone) furnaces powered down. The catalyst was allowed to cool 15 before it was unloaded from the reaction zone.

Carbon accumulated on the catalyst after each two hour long experiment was determined by temperature programmed oxidation (TPO). The catalyst was heated from room temperature to 850°C at a rate of 20°C/min in a stream of oxygen/ helium and the concentration of carbon dioxide evolved throughout this period was measured using a 20 mass spectrometer.

The results from the samples in Example 2 are shown in Table 3. These results show that on the basis of a number of parameters, namely hydrogen production, non-methane hydrocarbon breakthrough and carbon accumulated on the catalyst (catalyst carbon), the alkylated products performed better in an ATR than the hydrocarbon feed. 25 Furthermore, the <100C alkylated product performed better in the ATR than the <160C alkylated product on the basis of the same parameters.

30

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

Table 3 ATR Rig Results

Sample	Run No	O/C (molar)	S/C (molar)	C Conversion (% C1)	H ₂ Production (g/100g feed)	NMHC* (ppm wt/wt)	Catalyst Carbon (mg)
Feed to Alkylation	A1	0.88	0.49	100	18.2	Not available	33.0
	A2	0.89	0.07	99	15.0	103	
Alkylated Product Bp <160C	B1	0.89	0.49	100	18.7	Not available	22.0
	B2	0.89	0.07	99	15.0	25	
Alkylated Product Bp <100C	C1	0.89	0.50	101	19.3	Not available	15.9
	C2	0.90	0.07	100	15.8	16	

* NMHC = non methane hydrocarbon breakthrough on C1 basis

5

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

Claims:

1. A method of producing hydrogen for a fuel cell from a hydrocarbon fuel composition, said method comprising the steps of:
 - providing a hydrocarbon fuel composition, which is obtained by contacting a liquid hydrocarbon feed comprising an alkylating agent with an acidic catalyst, under
 - 5 conditions effective to alkylate at least a portion of the hydrocarbon feed;
 - converting the hydrocarbon fuel composition into hydrogen; and
 - optionally, introducing the hydrogen produced into a fuel cell.
2. A method as claimed in claim 1 in which the liquid hydrocarbon feed is selected from the group consisting of light naphtha, heavy naphtha, gasoline, kerosene, vis-
- 10 broken gasoline, cat. cracked spirit, coker gasoline, light cycle oil, naphtha from a catalytic cracking process, and a selectively hydrotreated naphtha.
3. A method as claimed in any one of the preceding claims in which the liquid hydrocarbon feed further comprises sulphur-containing impurities, at least a portion of which are alkylated during the alkylation step.
- 15 4. A method as claimed in claim 3 in which more than 30%, more preferably, more than 50%, and most preferably, more than 90% of the sulphur-containing species are alkylated during the alkylation step.
5. A method as claimed in any one of the preceding claims in which the liquid hydrocarbon feed further comprises aromatic compounds which are alkylated in the
- 20 alkylation step.
6. A method as claimed in any one of the preceding claims in which a lower boiling fraction comprising hydrocarbons and a reduced concentration of sulphur-containing

WO 03/022735

PCT/GB02/03942

impurities and/or aromatic compounds is recovered from the alkylation step as the fuel composition.

7. A method as claimed in claim 6 in which the lower boiling point fraction is recovered by distillation.

5 8. A method as claimed in claim 6 or claim 7 in which the lower boiling fraction has a final boiling point of less than 215°C, more preferably, less than 180°C, for example, between 100 and 175°C.

9. A method as claimed in any one of the preceding claims in which the hydrocarbon fuel composition recovered from the alkylation step has :

10 an olefin content of less than less than 40 wt %, preferably, less than 30 wt %, more preferably, less than 20 wt %, and most preferably, less than 10 wt %;

an aromatics content of less than 35 wt %, preferably, less than 25 wt % and more preferably, less than 5 wt %;

15 a final boiling point (fbp) of less than 215°C, more preferably, less than 180°C, for example, between 100 and 175°C; and

a sulphur content of less than 60 ppm, preferably, less than 10 ppm, more preferably, less than 5 ppm, most preferably, less than 2 ppm

20 10. A method as claimed in any one of the preceding claims in which the hydrocarbon fuel composition has a Motor Octane Number (MON) of at least 80, and a Research Octane Number (RON) of at least 90, preferably a MON of at least 85, and an RON of at least 95.

11. A method as claimed in any one of the preceding claims which further comprises the step of introducing one or more additives to the hydrocarbon fuel composition, before the hydrocarbon fuel composition is converted to hydrogen.

25

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/GB 02/03942
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B3/38 C01B3/36 C01B3/34 C01B3/32 C10G29/20 H01M8/06		
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) IPC 7 C01B C10G H01M C10L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, API Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim no.
X	WO 99 65097 A (MOBIL OIL CORP) 16 December 1999 (1999-12-16) page 9, line 30 -page 10, line 7 claims; example 1	1-11
X	WO 99 19249 A (PIETERSE COEN WILLEM JOHANNES ;JONG KRIJN PIETER DE (NL); SCHOONEB) 22 April 1999 (1999-04-22) the whole document	1,2
X	US 3 965 252 A (KMECAK RONALD A ET AL) 22 June 1976 (1976-06-22) column 3, line 13 -column 4, line 7	1
X	US 5 938 800 A (PRIVETTE ROBERT M ET AL) 17 August 1999 (1999-08-17) column 4, line 25 -column 6, line 16 claim 9	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*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
E earlier document but published on or after the international filing date		*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
L document which may throw doubt on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		*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
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
13 November 2002	20/11/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2340, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016	Authorized officer Van der Poel, W	

Form PCT/ISA(210) (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/GB 02/03942
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 26, 1 July 2002 (2002-07-01) & JP 2001 262163 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 26 September 2001 (2001-09-26) abstract	1
A	US 6 048 451 A (ALEXANDER BRUCE D ET AL) 11 April 2000 (2000-04-11) cited in the application claims	1-11

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 2002)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/GB 02/03942

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
WO 9965097	A	16-12-1999	AU 4424999 A 30-12-1999			
			CA 2334359 A1 16-12-1999			
			EP 1101251 A1 23-05-2001			
			JP 2002518792 T 25-06-2002			
			WO 9965097 A1 16-12-1999			
			US 6348278 B1 19-02-2002			
WO 9919249	A	22-04-1999	AU 737880 B2 06-09-2001			
			AU 1335199 A 03-05-1999			
			BR 9813035 A 15-08-2000			
			CA 2306938 A1 22-04-1999			
			CN 1275961 T 06-12-2000			
			WO 9919249 A1 22-04-1999			
			EP 1025039 A1 09-08-2000			
			JP 2001519311 T 23-10-2001			
			NO 20001927 A 13-04-2000			
			PL 339812 A1 02-01-2001			
			TW 440541 B 16-06-2001			
			ZA 9809263 A 16-04-1999			
			US 3965252	A	22-06-1976	NONE
			US 5938800	A	17-08-1999	NONE
JP 2001262163	A	26-09-2001	AU 4276701 A 03-10-2001			
			WO 0170914 A1 27-09-2001			
US 6048451	A	11-04-2000	AU 6026098 A 03-08-1998			
			CA 2248159 A1 16-07-1998			
			EP 0902822 A1 24-03-1999			
			JP 2000507303 T 13-06-2000			
			WO 9830655 A1 16-07-1998			
			US 5863419 A 26-01-1999			

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW