

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4990529号
(P4990529)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.	F I
C 1 O L 3/10 (2006.01)	C 1 O L 3/00 B
B O 1 D 53/04 (2006.01)	B O 1 D 53/04 C
B O 1 J 21/04 (2006.01)	B O 1 J 21/04 M
B O 1 J 23/28 (2006.01)	B O 1 J 23/28 M
B O 1 J 23/72 (2006.01)	B O 1 J 23/72 M

請求項の数 4 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-502540 (P2005-502540)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成15年12月13日 (2003.12.13)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2006-511678 (P2006-511678A)		ア
(43) 公表日	平成18年4月6日 (2006.4.6)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/014193		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02004/056949		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成16年7月8日 (2004.7.8)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成17年11月1日 (2005.11.1)		弁理士 江藤 聡明
審判番号	不服2009-19836 (P2009-19836/J1)	(72) 発明者	ヴェセル, ヘルゲ
審判請求日	平成21年10月16日 (2009.10.16)		ドイツ、68167、マンハイム、ウーラントシュトラッセ、9
(31) 優先権主張番号	102 60 028.7		
(32) 優先日	平成14年12月19日 (2002.12.19)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	103 31 771.6		
(32) 優先日	平成15年7月11日 (2003.7.11)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素ガスからのイオウ化合物の除去

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素を含むガスからイオウ化合物を除去する方法であって、
活性炭及びゼオライトを含まない触媒を、
15～40 の温度、及び大気圧の圧力で使用することを含み、且つ
前記触媒は、
a) 0～3.3質量%のCoO、
b) 14～15質量%のMoO₃、
c) 82.7～85%のAl₂O₃、
を含み、成分a)、b)及びc)の合計が100質量%になり、及び
前記イオウ化合物を除去するための反応が、1段階で行われることを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

前記触媒に加え、銅を含む触媒と一緒に使用される請求項1に記載の炭化水素を含むガスからイオウ化合物を除去する方法。

【請求項 3】

請求項1又は2のいずれか1項に記載の方法を、水素製造用の、イオウ非含有で炭化水素を含むガスを製造するために使用する方法。

【請求項 4】

請求項1又は2のいずれか1項に記載の方法を、燃料電池作動用の水素を製造するためのイオウ非含有で炭化水素を含むガスを製造するために使用する方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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触媒の存在下に、炭化水素ガスからイオウ化合物を除去する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

炭化水素ガス、例えば天然ガスは、一般にイオウ化合物を含んでいるか、或いは安全のために悪臭のイオウ化合物が混合されている。大規模的には、天然ガスは、脱硫が、例えば水素化により行われている。しかしながら、これは、全ての用途に対しては不可能であるか、適切でない。

【0003】

燃料電池を稼働させるために必要な水素は、一般に天然ガスから製造される。少なくとも工業先進国では、緻密な網状の国家ガス組織網(close-meshed national gas grid)が存在するので、天然ガスは、有用性が大きいとの点で有利である。さらに、天然ガスは、高い水素/炭素比を有し、このため水素リッチ改質ガスの製造を可能にする。用語「天然ガス」は、坑井(well)の位置に依存して大きく変化し得る多種多様のガス組成を意味している。天然ガスは、実質的にメタン(CH_4)のみからなるが、場合により、かなりの量の高級炭化水素を有し得る。ここでの「高級炭化水素」は、エタン(C_2H_6)以上の炭化水素(飽和、不飽和又は環状であるか否かは関係ない)を意味する。原則として、天然ガス中の高級炭化水素の割合は、分子量及び蒸気圧の増加と共に減少する。例えば、エタン及びプロパンは、パーセント範囲で存在するが、炭素原子数10個を超える炭化水素の割合は通常天然ガス中に数ppmにすぎない。高級炭化水素の中には、環状化合物、例えばベンゼン、トルエン及びキシレンも存在する。これらの化合物はそれぞれ、天然ガス中に $>100\text{ppm}$ の濃度で存在し得る。

【0004】

天然ガス中の高級炭化水素に加えて、ヘテロ原子を含む別の不純物も存在する。これに関連して、特に、イオウ化合物が天然ガス中に低濃度であるが見られる。その例としては、硫化水素(H_2S)、硫化カルボニル(COS)及び二硫化炭素(CS_2)を挙げることができる。

【0005】

メタン及び天然ガスは、本質的に毒性のない無色のガスであるが、空気と一緒に燃焼爆発混合物になり得る。天然ガスの散逸を即座に検出できるように、天然ガスは低濃度の悪臭物質(いわゆる臭気剤)が予め混合されており、これが天然ガスの特徴的な臭いの元になっている。天然ガスの着臭は、ほとんどの国で、使用すべき臭気剤と共に法律で規定されている。いくつかの国(例、アメリカ合衆国)では、tert-ブチルメルカプタン又はエチルメルカプタン等のメルカプタンが臭気剤として使用されており、一方、欧州連合の加盟国においては、テトラヒドロチオフェン等の環状イオウ化合物が通常使用されている。従って、天然ガス中に当然含まれるイオウ化合物と共に、天然ガス中に他種類の異なるイオウ化合物がもたらされる。天然ガスの組成に対する異なる規則及び規制は、天然ガス中のイオウを 100ppm 以下まで認めている。この状況は、出発材料が液化石油ガス(LPG)の場合と類似している。LPGは、主成分としてプロパン及びブタンを含み、天然ガスと同様に、臭気マーカーとしてイオウ化合物を予め混合されている。

【0006】

天然ガス又はLPG中のイオウ化合物は、燃料電池又は改質装置中の触媒に対して厳しく、不可逆的な毒をもたらし得る。このため、燃料電池に供給されるガスは、いかなるイオウ成分も含むべきでない。このような理由で、燃料電池は、使用される天然ガス又はLPGのための脱硫装置を常に有している。燃料電池を液体炭化水素(例、加熱オイル)で

稼働させる場合、同様に脱硫が必要である。

【 0 0 0 7 】

炭化水素ガスを、室温で、直接経路で吸着体を通過させるプロセス手順が好ましい。この吸着体は全てのイオウ成分をできるだけ完全に除去するものである。吸着体は、室温、及び大気圧で作動することができることが好ましい。吸着体は、種々の組成の天然ガスに対して好適に作動することが必要があるので、天然ガスからのイオウ成分の吸着だけでなく、高級炭化水素の共吸着も無視できる範囲に抑えることが重要である。このような前提条件下で、イオウ化合物に対して高い吸着を達成することは可能であるが、それは十分に長い作動時間を要する。これにより吸着媒体の頻繁な交換を避けることはできる。

【 0 0 0 8 】

さらに、高級炭化水素の共吸着、特に天然ガスからのベンゼンの共吸着により、吸着体内のベンゼン含有量の法的制限値を超えることになり、その吸着体ユニット（発ガン性）を標識付けせざるを得なくなる。このようなベンゼン飽和吸着体は、さらに、吸着媒体の交換中又は吸着体の再生に移す間等において、顕著に大きな出費を生じさせる。

【 0 0 0 9 】

特許文献 1（E P - A - 1 1 2 1 9 2 2）には、有機イオウ成分、例えば硫化物、メルカプタン及びチオフェンを、室温で、銀ドープゼオライトを用いて天然ガスから吸着により除去する方法が記載されている。高い銀含有量が不利な点である。

【 0 0 1 0 】

ゼオライトを基礎とする組成物のさらに顕著な不利は、ゼオライトが、ガス流中に存在する全ての高級炭化水素を、その細孔中に吸着するとの点である。特に、環状炭化水素、例えばベンゼンは、完全に吸着され、数質量%の範囲までゼオライト中に蓄積し得る。さらに、特許文献 2（E P - A - 1 1 2 1 9 7 7 A 2）の実施例では、さらに、有機イオウ化合物を吸着する発明触媒の効力は示されているが、 H_2S 、 $CO S$ 等の無機イオウ化合物については示されていない。

【 0 0 1 1 】

特許文献 3（U S - A - 2 0 0 2 / 0 1 5 9 9 3 9）には、臭気剤除去用の X ゼオライト、及び燃料電池作動用の天然ガスからイオウ成分を除去するニッケルを基礎とする触媒から構成される二段階触媒床が開示されている。この方法の不利は、 $CO S$ を直接除去することはできず、 H_2S を予め加水分解した後にのみ可能であることである。

【 0 0 1 2 】

非特許文献 1（BWK 54(2002) No. 9 62-68頁）には、これまで、燃料電池分野における使用を妨げている、天然ガスからの全イオウ成分を除去する簡単な解決法がないことを開示している。

【 0 0 1 3 】

【特許文献 1】E P - A - 1 1 2 1 9 2 2

【特許文献 2】E P - A - 1 1 2 1 9 7 7 A 2

【特許文献 3】U S - A - 2 0 0 2 / 0 1 5 9 9 3 9

【非特許文献 1】BWK 54(2002) No. 9 62-68頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

従って、本発明の目的は、上述の不利を解消し、特に、イオウ化合物不純物を含む炭化水素ガスを燃料電池に使用することを可能にすることである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明者等は、上記目的が、炭化水素を含むガスからイオウ化合物を除去する方法であって、

活性炭及びゼオライトを含まない触媒を、

15 ~ 40 の温度、及び大気圧の圧力で使用することを含み、且つ

10

20

30

40

50

前記触媒は、

a) 0 ~ 3 . 3 質量%の CoO 、

b) 1 4 ~ 1 5 質量%の MoO_3 、

c) 8 2 . 7 ~ 8 5 %の Al_2O_3 、

を含み、成分 a) 、 b) 及び c) の合計が 1 0 0 質量%になり及び前記イオウ化合物を除去するための反応が、 1 段階で行われることを特徴とする方法により達成されることを見いだした。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

本発明の方法は、以下のようにして実施することができる：

イオウ化合物の不純物を含有する炭化水素ガスを、一種以上の本発明の触媒上を、 - 5 0 ~ 1 5 0 、好ましくは - 2 0 ~ 8 0 、さらに好ましくは 0 ~ 8 0 、特に好ましくは 1 5 ~ 4 0 、特に極めて好ましくは室温、及び 0 . 1 ~ 1 0 バール (b a r) 、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 4 . 5 バール、特に好ましくは 0 . 8 ~ 1 . 5 バールの圧力、中でも大気圧の圧力で通過させることができる。

【 0 0 1 7 】

好適なイオウ化合物の不純物を含有する炭化水素ガス (炭化水素を含むガス) としては、例えば天然ガス、都市ガス、バイオガス及び液化石油ガス (L P G) を挙げることができる。天然ガス及び都市ガスが好ましく、特に天然ガスが好ましい。

【 0 0 1 8 】

イオウ化合物の不純物は、一般に COS 、 H_2S 及び CS_2 、さらにメルカプタン及び二硫化物、そして安全のために工業的に添加される悪臭のイオウ化合物、例えばテトラヒドロチオフェン、エチルメルカプタン、n - ブチルメルカプタン、t - ブチルメルカプタン又はこれらの化合物である。

【 0 0 1 9 】

吸着体としても働き得る本発明の好適な触媒は、 1 ~ 9 9 . 8 質量%、好ましくは 2 ~ 8 5 質量%、さらに好ましくは 3 ~ 7 5 質量%、特に好ましくは 5 ~ 7 0 質量%の銅、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、及び 0 . 2 ~ 9 9 質量%、好ましくは 1 5 ~ 9 8 質量%、さらに好ましくは 2 5 ~ 9 7 質量%、特に好ましくは 3 0 ~ 9 5 質量%の、元素周期表の第 I I B、I I I B、I V B、V I B、V I I I、I I I A 及び I V A 族から選択される元素の酸化物で、少なくとも 2 5 0 までは固体である酸化物を含む触媒であることが好ましい。上記酸化物の例としては、マグネシウム、カルシウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、タングステン、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム及びスズの酸化物、好ましくはマグネシウム、カルシウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、アルミニウム及びケイ素の酸化物、特に好ましくはマグネシウム、カルシウム、チタン、ジルコニウム、クロム、アルミニウム及びケイ素の酸化物を挙げることができる。上述の、元素周期表の第 I I B、I I I B、I V B、V I B、V I I I、I I I A 及び I V A 族から選択される元素の酸化物は、任意に、担体 (例、酸化アルミニウム、二酸化チタン又は二酸化ケイ素) として使用することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明の触媒の中で、銅触媒 (銅を含む触媒) 、即ち、 3 0 ~ 9 9 . 8 質量%、好ましくは 4 0 ~ 8 5 質量%、特に好ましくは 5 0 ~ 7 5 質量%の酸化銅、及び 0 . 2 ~ 7 0 質量%、好ましくは 1 5 ~ 6 0 質量%、特に好ましくは 2 5 ~ 5 0 質量%の、元素周期表の第 I I B、I I I B、I V B、V I B、V I I I、I I I A 及び I V A 族から選択される元素の酸化物で、少なくとも 2 5 0 までは固体である酸化物を含む銅触媒が好適である。上記酸化物の例としては、亜鉛、スカンジウム、イットリウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム及びスズの酸化物、好ましくは亜鉛、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル、アルミニウム及びケイ素の酸

10

20

30

40

50

化物、特に好ましくは亜鉛、ランタン、チタン、ジルコニウム、ニッケル、アルミニウム及びケイ素の酸化物を挙げることができる。この「銅触媒」における銅は、どのような酸化状態でも使用することができ、例えば、+1又は+2の酸化状態、或いは単体として（酸化状態=0）、或いはこれらの混合物、好ましくは+2の酸化状態、或いは単体として（酸化状態=0）、或いはこれらの混合物、特に+2の酸化状態で使用することができる。

【0021】

本発明の触媒の中で、モリブデン触媒（モリブデンを含む触媒）、即ち、1～80質量%、好ましくは2～60質量%、特に好ましくは3～50質量%の酸化モリブデン、及び20～99質量%、好ましくは40～98質量%、特に好ましくは50～97質量%の、
元素周期表の第IIB、IIIB、IVB、VIB、VIII、IIIA及びIVA族から選択される元素の
酸化物で、少なくとも250℃までは固体である酸化物を含むモリブデン触媒が好適である。
上記酸化物の例としては、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、スカンジウム、イット
リウム、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、タングステン、鉄、コバルト、ニッ
ケル、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム及びスズの酸化物、好ま
しくはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ランタン、チタン、ジルコニウム、クロム、鉄
、コバルト、ニッケル、アルミニウム及びケイ素の酸化物、特に好ましくマグネシウム、
カルシウム、亜鉛、チタン、ジルコニウム、コバルト、ニッケル、アルミニウム及びケイ
素の酸化物を挙げることができる。この「モリブデン触媒」におけるモリブデンは、どの
ような酸化状態でも使用することができ、例えば、+1～+6の酸化状態、或いは単体と
して（酸化状態=0）、或いはこれらの混合物、好ましくは+2又は+6の酸化状態で使
用することができる。

【0022】

銅触媒及びモリブデン触媒は好ましい態様である。銅触媒及びモリブデン触媒は、任意の配列（順序）で分離して、又は混合して、好ましくは均一に混合して、或いは特に好ましくはモリブデン触媒の上流に銅触媒との配列で使用することができる。混合物は、一般に本発明の最も簡単な変法であり、少量規模の使用で好ましく用いることができる（例えば小型燃料電池）。他の場合、一般に、モリブデン触媒の上流に銅触媒との配列で、触媒を分離することが有利である。他の触媒については、例えばEP-A-1121977に
開示されており、下流に設けることができる。

【0023】

本発明の触媒は、一般に公知の方法、例えば沈殿、含浸、混合、混練、焼結、噴霧、噴霧乾燥、イオン交換、又は無電流メッキ(zero-current deposition)、好ましくは沈殿、含浸、混合、焼結、又は噴霧乾燥、特に好ましくは沈殿又は含浸、中でも含浸により、製造することができる。

【0024】

沈殿により一般に得ることができる本発明の触媒の粉末は、沈殿後に混合することができ、含浸により製造される本発明の触媒は、含浸の前又は後に、任意に、孔形成剤（例、セルロース、グリセロール、尿素、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、メラミン、炭素繊維又はこれらの混合物）と混合し、そして慣用助剤、例えばバインダ（例、ギ酸、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリケイ酸、又はこれらの混合物）、及び任意に、活剤（例、グラファイト、ステアリン酸、硫化モリブデン、又はこれらの混合物）を用いて、タブレット化し、押出し或いは所望の形状にし、そしてその後任意に粉末に処理することができる。

【0025】

本発明の好適な触媒は、ゼオライト非含有物であり、例えば溝構造のないものであり；また活性炭、及びドーブされた活性炭も含んでいない。

【0026】

本発明の触媒は、250～750℃の温度で、例えば水素、一酸化炭素、一酸化二窒素

10

20

30

40

50

、又はこれらの混合物の存在下に、或いは一般に還元ガス雰囲気下（特に銅触媒又はモリブデン触媒の場合）に、成形の前又は後に任意に活性化することができる。

【0027】

燃料電池装置に関連して、本発明の方法（工程）は、一般に上流に設けられ、即ち炭化水素ガスの本発明の精製の下流に設けられ、これは燃料電池に供給する水素を製造するために使用することができる。本発明の方法は、公知のタイプの燃料電池、例えばPEM燃料電池、リン酸燃料電池（PAFC）、熔融炭酸塩（エステル）燃料電池（MCFC）及び高温固体酸化物燃料電池（SOFC）に好適である。

【0028】

本発明の方法を燃料電池に関連して使用する場合、装置内で使用された触媒を直接再生せず、それを交換し、除去後分離してそれを再生するのが有利である。特に、低出力燃料電池に適用される。

10

【0029】

対照的に、比較的高い電力の装置の燃料電池の場合、触媒を再生すること、或いは少なくとも一部を再生することが便利であり得る。このため、公知の方法、例えば200の温度での熱脱着、又は同様に比較的高温での触媒の還元/再酸化による再生を、用いることができる。

【0030】

本発明の方法は、固体型、及び非固定型の用途に好適である。固定型の分野での使用は、例えば電気及び熱を同時に発生するための燃料電池装置（例えば、ブロック・熱及び電力・ステーション）が好ましく、特に好ましくは家庭用エネルギー供給の場合のものが好ましい。非固定型分野での使用では、この方法は、自動車、トラック、バス又は機関車、好ましくは自動車及びバス、特に自動車における燃料電池用炭化水素の精製に使用することができる。燃料電池が、その搭載出力装置に使用されるにせよ、運転に使用されるにせよ、等しく好適である。

20

【実施例】

【0031】

<触媒の製造>

[触媒1]

組成：52.5質量%のCuO、30質量%のZnO及び17.5質量%のAl₂O₃

30

420gの酸化銅(II)の硝酸溶液、420gの酸化亜鉛の硝酸溶液、及び140gの非水和硝酸アルミニウムの硝酸溶液の混合物を、474gの炭酸ナトリウムを2Lの脱塩水に溶解した液を用いて約6のpHにて沈殿させ、50に保持された水槽に移し、さらに3時間攪拌した。沈殿を分離し、水洗することによりナトリウムイオン及び硝酸イオンを除去し、120で乾燥し、そして400で1時間か焼した。得られた272gの混合酸化物に、1質量%のグラファイトを添加して圧縮して20mmのタブレットを形成し、<1.6mmのスクリーン（網）を機械的に通過させ、再び、2質量%のグラファイトを混合し、そして圧縮して5×3mm（直径×高さ）の寸法のタブレットを得た。タブレットの横圧縮強度は66Nであった。

【0032】

40

[触媒2]

組成：40質量%のCuO、40質量%のZnO及び20質量%のAl₂O₃

触媒1と同様にして、120gの酸化銅(II)の硝酸溶液、120gの酸化亜鉛の硝酸溶液、及び60gの分散酸化アルミニウム（Pural^R SFC, SASOL社製）の混合物を、474gの炭酸ナトリウムを2Lの脱塩水に溶解した液を用いて約6.5のpHにて沈殿させ、後処理をした。か焼は300で2時間行った。得られた235gの混合酸化物は、実施例1と同様にして処理し、横圧縮強度71Nのタブレットを形成させた。

【0033】

[触媒3]

組成：73.9質量%のCuO、21.1質量%のZnO及び5質量%のZrO₂

50

触媒 1 と同様に、370 g の酸化銅(II)の硝酸溶液、105.5 g の酸化亜鉛の硝酸溶液、及び25 g の炭酸ジルコニウムの混合物を、474 g の炭酸ナトリウムを2 L の脱塩水に溶解した液を用いて70 で約6.5のpHにして沈殿させ、後処理をした。か焼は300 で4時間行った。こうして得られた540 g の混合酸化物は、実施例 1 と同様に処理し、横圧縮強度66 Nのタブレットを形成させた。

【0034】

[触媒 4]

組成：50質量%のCuO、30質量%のZnO、17.5質量%のAl₂O₃及び2.5質量%のZrO₂

触媒 1 と同様に、150 g の酸化銅(II)の硝酸溶液、90 g の酸化亜鉛の硝酸溶液、386.3 g の非水和硝酸アルミニウムの硝酸溶液及び7.5 g の炭酸ジルコニウムの硝酸溶液の混合物(予め炭酸ナトリウムで約2.5のpHに調整されている)を、2モルの水酸化ナトリウム溶液と0.3モルの炭酸ナトリウム溶液との混合物を用いて、室温で約8のpHにて沈殿させ、50 で2時間保持し、後処理をした。か焼は600 で4時間行った。得られた300 g の混合酸化物は、実施例 1 と同様に処理し、横圧縮強度101 Nのタブレットを形成させた。

【0035】

[触媒 5]

組成：60質量%のCuO、20質量%のZnO、17.5質量%のAl₂O₃及び2.5質量%のZrO₂

この触媒は、触媒 4 と同様に製造した。タブレットの圧縮強度は100 Nであった。

【0036】

[触媒 6]

組成：67質量%のCuO、26.4質量%のZnO及び6.6質量%のAl₂O₃

320 g のZn(NO₃)₂・6H₂O及び336.4 g のAl(NO₃)₃・9H₂Oを600 ml の水に溶解した液、及び2000 ml の20質量%のソーダ溶液を、一緒にし、50 の温度及びpH 6.7~6.9において攪拌しながら沈殿させ、さらに混合物を30分間攪拌し、ろ過し、ナトリウム及び硝酸塩を除去するため洗浄し、120 で12時間乾燥し、そして350 で2時間か焼した。

【0037】

上記に得られたか焼したZnAl混合酸化物を、硝酸銅及び硝酸亜鉛の硝酸溶液に溶解し、全原子比Cu:Zn:Al=65:25:10を製造し、上記の沈殿操作と同様に70 の温度及びpH 6.8において、2000 ml の20質量%のソーダ溶液と一緒にし、さらに混合物を60分間攪拌し、ろ過し、ナトリウム及び硝酸塩を除去するため洗浄し、120 で16時間乾燥し、そして300 で4時間か焼した。

【0038】

こうして得られた320 g の混合酸化物は、実施例 1 と同様に処理し、横圧縮強度80 Nのタブレットを形成させた。BET表面積は85 m²/gで、孔隙量は0.29 ml/g(Hgポアシメトリー(porosimetry))であった。

【0039】

[触媒 7]

組成：65質量%のCuO、20質量%のZnO、6質量%のAl₂O₃、6質量%のZrO₂及び3質量%のLa₂O₃

これは、触媒 2 と同様に作製した。その際、215 g のCuO、66 g のZnO、145 g のAl(NO₃)₃・9H₂O、20 g のZrO₂及び10 g のLa₂O₃の硝酸溶液を使用し、沈殿を70 の温度で行った。こうして得られた330 g の混合酸化物は、実施例 1 と同様に処理し、横圧縮強度80 Nのタブレットを形成させた。BET表面積は109 m²/gであった。

【0040】

10

20

30

40

50

〔触媒 8〕

組成：60質量%のCuO、20質量%のZnO、10質量%のAl₂O₃、5質量%のZrO₂及び5質量%のMgO

製造を、触媒2と同様に行った。その際、231gのCuO、77gのZnO、290gのAl(NO₃)₃・9H₂O、19.2gのZrO₂及び19.5gのMgOを使用し、沈殿を70の温度で行った。こうして得られた350gの混合酸化物は、実施例1と同様に処理し、横圧縮強度90Nのタブレットを得た。BET表面積は96m²/gであった。

【0041】

〔触媒 9〕

組成：60質量%のCuO、20質量%のZnO、10質量%のAl₂O₃、5質量%のZrO₂及び5質量%のNiO

これは、触媒2と同様に作製した。その際、264gのCuO、88gのZnO、323gのAl(NO₃)₃・9H₂O、22gのZrO₂及び22gのNiOを使用し、沈殿を70の温度で行った。こうして得られた400gの混合酸化物は、実施例1と同様に処理し、横圧縮強度80Nのタブレットを得た。BET表面積は114m²/gであった。

【0042】

〔触媒 10〕

組成：60質量%のCuO、20質量%のZnO、10質量%のAl₂O₃、5質量%のZrO₂及び5質量%のSiO₂

これは、触媒2と同様に作製した。その際、200gのCuO、66gのZnO、241gのAl(NO₃)₃・9H₂O、16.5gのZrO₂及び16.5gのSiO₂(colloidal; LudoxTM; 50%水溶液)使用し、沈殿を70の温度で行った。こうして得られた300gの混合酸化物は、実施例1と同様に処理し、横圧縮強度90Nのタブレットを得た。BET表面積は125m²/gであった。

【0043】

〔触媒 11〕

含浸触媒の組成：14.6質量%のCuO、7.4質量%のZnO及び7.8質量%のAl₂O₃

1.77kgの、直径4mm及び水吸着0.577ml/gを有する酸化アルミニウムを、1L当たり343gの硝酸銅及び1L当たり156gの硝酸亜鉛を有する上澄み水溶液に浸漬して含浸させ、120で乾燥し、そして520で3時間か焼した。乾燥及びか焼を含む含浸操作を繰り返した。こうして844g/Lのリットル質量、0.44ml/gの水吸着及び266Nの切断硬度を有する含浸触媒2100gを得た。

【0045】

〔触媒の使用例〕

直径10mmの加熱可能管型反応器に、粒子形状(1~2mm)の上述の触媒の1種を10g充填し、直通流モード(straight flow-through mode)で操作した。排出ガスを、有機炭素化合物のフレイム・イオン化検出器による検出及びフレイム光度検出器による選択的イオウ検出のためにガス・クロマトグラフィーに給送した。

【0046】

実験終了後、即ちイオウ化合物の除去(breakthrough)後、触媒を取りだし、イオウ含有量を標準法(例えば、Ehrenbergerの "Quantitative Organische Elementaranalyse" [Quantitative Organic Elemental Analysis], VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, 242頁以降に記載されている)により測定した。

【0047】

〔使用例 1〕

触媒1~15を1000ppmのCOSを含むメタン流に曝露した。ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は1000h⁻¹で、反応温度は25であった。実験は、排

10

20

30

40

50

出ガスのCOS量が1 ppmを超えたときに終了させた。

【0048】

表Aに、その後即座に取りだされた触媒のイオウ含有量の結果を纏めた。

【0049】

[使用例2]

触媒1～15を1000 ppmの H_2S を含むメタン流に曝露した。ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は 1000 h^{-1} で、反応温度は25であった。実験は、排出ガスの H_2S 量が1 ppmを超えたときに終了させた。

【0050】

表Aに、その後即座に取りだされた触媒のイオウ含有量の結果を纏めた。

10

【0051】

[使用例3]

触媒1～15を500 ppmの H_2S 及び500 ppmのCOSを含むメタン流に曝露した。ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は 1000 h^{-1} で、反応温度は25であった。実験は、排出ガスの H_2S 及びCOS量が1 ppmを超えたときに終了させた。

【0052】

表Aに、その後即座に取りだされた触媒のイオウ含有量の結果を纏めた。

【0053】

[使用例4]

20

触媒1～15を500 ppmの H_2S 及び500 ppmのCOSを含む60容量%のメタン及び40容量%のプロパンから構成され、さらに2000 ppmのトルエンを含むガス流に曝露した。ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は 1000 h^{-1} で、反応温度は25であった。実験は、排出ガスの H_2S 及びCOS量が1 ppmを超えたときに終了させた。

【0054】

表Aに、その後即座に取り出された触媒のイオウ含有量の結果を纏めた。

【0055】

表Aから、高級炭化水素の存在に関係なく、COS及び H_2S は触媒に完全に吸着され続けられると、結論づけることができる。高級炭化水素(トルエン等)の触媒への吸着は観察されなかった。

30

【0056】

【表 1】

表A

触媒	イオウ含有量 [質量%]			
	使用例1	使用例2	使用例3	使用例4
1	8.8	8.6	8.8	8.9
2	7.0	6.7	6.8	6.9
3	12.3	12.0	12.1	12.0
4	8.5	8.0	8.1	8.0
5	9.5	9.2	9.4	9.4
6	11.2	11.0	11.0	10.9
7	11.2	11.0	11.2	11.2
8	10.5	10.2	10.5	10.4
9	10.4	10.1	10.2	10.3
10	10.9	10.2	10.1	10.0
11	2.5	2.1	2.3	2.25
12	1.1	1.0	0.9	0.9

【0057】

[使用例5]

実験を始める前に、触媒を約200の温度で、窒素中に約1容量%水素を含むガス流を用いて還元した。

【0058】

上記のように還元された触媒1～15を、15容量ppmのテトラヒドロチオフェン（THT）を含むメタン流に曝露した。ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は1000h⁻¹で、反応温度は25であった。実験は、排出ガスのTHT量が1ppmを超えたときに終了させた。

【0059】

表Bに、終結までのTHTに対する触媒の吸着容量（吸着能力）の結果を纏めた。

【0060】

[使用例6]

実験を、使用例5と同様に実施したが、触媒を実験開始前に還元はしなかった。

【0061】

表Bに、終結までのTHTに対する触媒の吸着容量の結果を纏めた。

【0062】

表Bから、吸着は、触媒を還元体で使用した使用例5よりは小さいことが結論づけられた。

【0063】

[使用例7]

最適な吸着体カートリッジを検討するために、下記の手順を実施した：

メタンの代わりに天然ガスを使用した。これは実質的に以下に規定された組成を有する；即ち84容量%のメタン、3.5容量%のエタン、0.6容量%のプロパン、9.3容量%の窒素、1.6容量%の二酸化炭素及び合計で約3500ppmの高級炭化水素（C₃～C₈）。

【0064】

10

20

30

40

50

次の成分を天然ガスに混合した：20 ppmのCOS、20 ppmのH₂S及び15 ppmのTHT。

【0065】

充填した触媒は80%予備還元し、これにより80%の触媒床がTHTの取り込みのために最適化される。一方、残りの部分はCOS及びH₂Sの吸着に利用される。

【0066】

ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は1000 L/L⁺h⁻¹で、反応温度は25であった。実験は、反応器の下流の排出ガスのTHT量が1 ppmを超えるて検出されたとき終了させる。触媒の吸着容量を、触媒上をこの時点までに通過したガス容量流速により、触媒のリットル当たりのTHTのgで計算した。全ての場合において、この時点まで、COSもH₂Sも、反応器排気ガス中には検出されなかった。

【0067】

触媒1～15を、1000 ppmのCOSを含むメタン流に曝露した。ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は1000 h⁻¹で、反応温度は25であった。実験は、排出ガスのCOS量が5 ppmを超えたときに終了させた。

【0068】

表Bに、イオウ成分に対する触媒の吸着容量の結果を纏めた。

【0069】

【表2】

表B

触媒	THT吸着許容量 [触媒1リットル当たりのTHTのg]		
	使用例5	使用例6	使用例7
1	3.2	1.5	2.5
2	2.5	1.1	2.0
3	4.6	2.2	3.5
4	3.1	1.6	2.5
5	3.6	1.8	2.8
6	4.1	1.9	3.2
7	3.8	1.8	3.0
8	3.6	1.8	2.8
9	3.7	2.0	3.0
10	3.5	1.6	2.8
11	0.9	0.4	0.7
12	0.3	0.1	0.2

【0070】

[比較実施例]

[比較例1]

使用例6と同様にして、市販のCuドープ活性炭(G32-J^R; Sud-Chemie社製; 4.5質量%のCu、0.25 ml/gの孔隙量、及び1000 m²/gの表面積を有する)を、1～2 mm粒子で用いて検討した。

【0071】

この活性炭のTHT吸着容量は、活性炭1 L当たりTHT 9 gであった。

【 0 0 7 2 】

[比較例 2]

使用例 6 と同様にして、市販の活性炭(C38/4^R, Article 2722; Carbo Tech., Essen 社製)を用いて検討した。

【 0 0 7 3 】

この活性炭の T H T 吸着容量は、活性炭 1 L 当たり T H T 6 . 5 g であった。

【 0 0 7 4 】

[比較例 3]

使用例 6 と同様にして、市販の活性炭(Norit^R RB4; Norit 社製 ; 0 . 1 3 m l / g の孔隙量、及び 1 2 9 2 m² / g の表面積を有する)を、1 ~ 2 m m 粒子で用いて検討した。

10

【 0 0 7 5 】

この活性炭の T H T 吸着容量は、活性炭 1 L 当たり T H T 0 . 5 g であった。

【 0 0 7 6 】

[比較例 4]

使用例 6 と同様にして、市販の活性炭(Desorex^R K; Lurgi 社製 ; 0 . 5 5 m l / g の孔隙量、及び 1 4 9 4 m² / g の表面積を有する)を、1 ~ 2 m m 粒子で用いて検討した。

【 0 0 7 7 】

この活性炭の T H T 吸着容量は、活性炭 1 L 当たり T H T 0 . 6 g であった。

【 0 0 7 8 】

[比較例 5]

使用例 1 と同様にして、市販の C u ドープ活性炭(G32-J^R; Sud-Chemie 社製 ; 4 . 5 質量 % の C u 、 0 . 2 5 m l / g の孔隙量、及び 1 0 0 0 m² / g の表面積を有する)を、1 ~ 2 m m 粒子で用いて検討した。

20

【 0 0 7 9 】

この活性炭の C O S 吸着容量は、活性炭 1 L 当たり C O S 1 . 1 g であった。

【 0 0 8 0 】

[比較例 6]

使用例 1 と同様にして、市販の C u ドープ活性炭(Norit^R RB4; Norit 社製 ; 0 . 1 3 m l / g の孔隙量、及び 1 2 9 2 m² / g の表面積を有する)を、1 ~ 2 m m 粒子で用いて検討した。

30

【 0 0 8 1 】

この活性炭の C O S 吸着容量は、活性炭 1 L 当たり C O S 0 . 6 g であった。

【 0 0 8 2 】

[比較例 7]

使用例 1 と同様にして、市販の活性炭(Desorex^R K; Lurgi 社製 ; 0 . 5 5 m l / g の孔隙量、及び 1 4 9 4 m² / g の表面積を有する)を、1 ~ 2 m m 粒子で用いて検討した。

【 0 0 8 3 】

この活性炭の C O S 吸着容量は、活性炭 1 L 当たり C O S 0 . 5 5 g であった。

【 0 0 8 4 】

[触媒 1 3]

40

組成 : 1 . 5 質量 % の C o O 、 7 質量 % の M o O₃ 及び 9 1 . 5 質量 % の A l₂O₃

1 9 8 1 g の酸化アルミニウム (Pural^R SB, SASOL 社製) 及び 1 4 0 g のアンモニウムヘプタモリブデート ((N H₄)₆ M o₇ O₂₄ · 4 H₂O) をドライで混合し、6 9 m l のギ酸 (8 5 %) を 4 5 8 m l の水に溶解した液と混合し、その後別の 5 0 0 m l の水と混合し、そして混練した。得られた可塑性混合物を、2 6 0 b a r の入口圧力で押出し、長さ 3 ~ 8 m m 及び直径 1 . 5 m m のロッドを形成し、1 2 0 ° で 7 時間乾燥し、その後 5 5 0 ° で 3 時間か焼した。得られたロッドを、1 0 2 g の 1 5 . 9 質量 % 濃度硝酸コバルト溶液を 4 2 0 m l の水に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、再び 1 2 0 ° で 7 時間乾燥し、そして 5 5 0 ° で 3 時間か焼した。得られた触媒は、7 3 6 g / L のリットル質量、1 2 . 5 N の切断硬度、2 5 0 m² / g の B E T 表面積、1 . 4 質量 % の燃焼損

50

失(900度)を有し、そして1.5質量%の CoO 、7質量%の MoO_3 及び91.5質量%の Al_2O_3 の組成を有するものであった。

【0085】

[触媒14]

組成：4.5質量%の CoO 、22質量%の MoO_3 及び73.5質量%の Al_2O_3

触媒13と同様にして、1641gの酸化アルミニウム、455.1gのアンモニウムヘプタモリブデート、57mlのギ酸(85%)を379mlの水に溶解した液、及び別の440mlの水を反応させ、押出し、乾燥し、か焼した；得られたロッドを、356gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を121mlの水に溶解した混合物を、2層ノズル及びガスとして窒素を用いて160℃に加熱された回転ディスク上に噴霧することにより処理し、その際処理し、乾燥し、そしてか焼した。得られた触媒は、915g/Lのリットル質量、14.7Nの切断硬度、241 m^2/g のBET表面積、2.7質量%の燃焼損失(900度)を有し、そして4.5質量%の CoO 、22質量%の MoO_3 及び73.5質量%の Al_2O_3 の組成を有するものであった。

10

【0086】

[触媒15]

組成：3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 、4.4質量%の SiO_2 及び77.6質量%の Al_2O_3

触媒14と同様にして、1749gの、 SiO_2 含有量5質量%のケイ素アルミニウム混合酸化物(SIRAL^R 5; SASOL社製)、及び305.4gのアンモニウムヘプタモリブデート、61mlのギ酸(85%)を404mlの水に溶解した液、及び別の500mlの水を反応させ、171barの入口圧力で押出し、乾燥し、か焼した；得られたロッドを、222gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を384mlの水に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、そしてか焼した。得られた触媒は、770g/Lのリットル質量、14.8Nの切断硬度、307 m^2/g のBET表面積、2.2質量%の燃焼損失(900度)を有し、そして3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 、4.4質量%の SiO_2 及び77.6質量%の Al_2O_3 の組成を有するものであった。

20

【0087】

[触媒16]

組成：3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 、4.3質量%の SiO_2 及び77.7質量%の Al_2O_3

30

触媒14と同様にして、1586gの、 SiO_2 含有量5質量%のケイ素アルミニウム混合酸化物(SIRALOX^R 5; SASOL社製)、及び343.6gのアンモニウムヘプタモリブデート、56mlのギ酸(85%)を366mlの水に溶解した液、及び別の750mlの水を反応させ、117barの入口圧力で押出し、乾燥し、か焼した；得られたロッドを、234gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を729mlの水に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、そしてか焼した。得られた触媒は、602g/Lのリットル質量、3.95Nの切断硬度、265 m^2/g のBET表面積、2.6質量%の燃焼損失(900度)を有し、そして3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 、4.3質量%の SiO_2 及び77.7質量%の Al_2O_3 の組成を有するものであった。

40

【0088】

[触媒17]

組成：3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 及び82質量%の Al_2O_3

触媒14と同様にして、1581gの酸化アルミニウム(PURALOX^R SCCa5/150; SASOL社製)、及び353.3gのアンモニウムヘプタモリブデート、55mlのギ酸(85%)を365mlの水に溶解した液、及び別の750mlの水を反応させ、200barの入口圧力で押出し、乾燥し、か焼した；得られたロッドを、233gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を448mlの水に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、そしてか焼した。得られた触媒は、705g/Lのリットル質量、2.65Nの切断硬度、167 m^2/g のBET表面積、2.8質量%の燃焼損失(900度)を有し

50

、そして3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 及び82質量%の Al_2O_3 の組成を有するものであった。

【0089】

[触媒18]

組成：3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 及び82質量%の SiO_2

1360gの直径1.5mmの二酸化ケイ素ロッド担体(BASF社製)を、286gのアンモニウムヘプタモリブデート($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を1075mlの水に溶解した混合物を、160に加熱された回転ディスクで2層ノズル及びガスとして窒素を用いて噴霧することにより処理し、120で7時間乾燥し、そして550でか焼した。

10

【0090】

得られたロッドを、780gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を1106mlの H_2O に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、そしてか焼した。得られた触媒は、530g/Lのリットル質量、7.88Nの切断硬度、 $51.1\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、6.2質量%の燃焼損失(900で)を有し、そして3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 及び82質量%の SiO_2 の組成を有するものであった。

【0091】

[触媒19]

組成：3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 及び82質量%の TiO_2

触媒18と同様にして、1421gの直径1.5mmの二酸化チタンロッド担体(FINN TIR S150; Kemira社製)を、306gのアンモニウムヘプタモリブデートを715mlの水に溶解した液を噴霧することにより処理し、乾燥し、か焼した；得られたロッドを、257gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液の混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、か焼した。得られた触媒は、1142g/Lのリットル質量、5.0Nの切断硬度、 $72.7\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、6.9質量%の燃焼損失(900で)を有し、そして3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 及び82質量%の TiO_2 の組成を有するものであった。

20

【0092】

[触媒20]

組成：3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 、15.6質量%の CaO 及び66.4質量%の Al_2O_3

30

触媒18と同様にして、1052gのカルシウムアルミニウム混合酸化物(80質量%の Al_2O_3 及び20質量%の CaO ；4mmの押出物)を、217gのアンモニウムヘプタモリブデートを763mlの水に溶解した液を噴霧することにより、1~2mm粒子として処理し、乾燥し、か焼した；得られた粒子を、210gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を279mlの水に溶解した混合物上に噴霧することにより処理し、乾燥し、か焼した。得られた触媒は、1134g/Lのリットル質量、 $142.1\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、6.0質量%の燃焼損失(900で)を有し、そして3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 、15.6質量%の CaO 及び66.4質量%の Al_2O_3 の組成を有するものであった。

40

【0093】

[触媒21]

組成：3質量%の CoO 、15質量%の MoO_3 及び82質量%の ZrO_2

触媒18と同様にして、1383gの二酸化ジルコニウム担体(BASF社製、 $1126\text{g}/\text{L}$ の充填密度及び $79\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積)を、286gのアンモニウムヘプタモリブデートを987mlの水に溶解した液を噴霧することにより、1~2mm粒子として処理し、乾燥し、か焼した；得られた粒子を、282gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を19mlの水に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、か焼した。得られた触媒は、1134g/Lのリットル質量、 $51.2\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、1.7質量%の燃焼損失(900で)を有し、そして3質量%の CoO 、15質量%のM

50

o O₃及び82質量%のZrO₂の組成を有するものであった。

【0094】

[触媒22]

組成：3質量%のCoO、15質量%のMoO₃、15.7質量%のMgO及び66.3質量%のAl₂O₃

触媒18と同様にして、750gのマグネシウムアルミニウム混合酸化物担体（BASF社製、4mmのロッド；81.3質量%のAl₂O₃及び18.7質量%のMgO）を、138gのアンモニウムヘプタモリブデートを335mlの水に溶解した液を噴霧することにより、1~2mm粒子として処理し、乾燥し、か焼した；得られた粒子を、143gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を314mlの水に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、か焼した。得られた触媒は、752g/Lのリットル質量、179.2m²/gのBET表面積、5.5質量%の燃焼損失（900℃で）を有し、そして3質量%のCoO、15質量%のMoO₃、15.7質量%のMgO及び66.3質量%のAl₂O₃の組成を有するものであった。

【0095】

[触媒23]

組成：3質量%のCoO、15質量%のMoO₃及び82質量%のAl₂O₃

触媒18と同様にして、915gの、975℃で8時間か焼された直径1mm球形の酸化アルミニウム（SASOL社製）を、207gのアンモニウムヘプタモリブデートを745mlの水に溶解した液上に噴霧することにより処理し、乾燥し、か焼した；得られた球形物を、191gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を304mlの水に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、か焼した。得られた球形物は、977g/Lのリットル質量、109m²/gのBET表面積、1.8質量%の燃焼損失（900℃で）を有し、そして3質量%のCoO、15質量%のMoO₃及び82質量%のAl₂O₃の組成を有するものであった。

【0096】

[触媒24]

組成：3質量%のCoO、15質量%のMoO₃及び82質量%のAl₂O₃

触媒18と同様にして、700gの、975℃で8時間か焼された直径1mm球形の酸化アルミニウム（SASOL社製）を、158gのアンモニウムヘプタモリブデートを570mlの水に溶解した液を噴霧することにより処理し、乾燥し、か焼した；得られた球形物を、141gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を354mlの水に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、か焼した。得られた球形物は、771g/Lのリットル質量、99m²/gのBET表面積、3.4質量%の燃焼損失（900℃で）を有し、そして3質量%のCoO、15質量%のMoO₃及び82質量%のAl₂O₃の組成を有するものであった。

【0097】

[触媒25]

組成：3.3質量%のCoO、14質量%のMoO₃及び82.7質量%のAl₂O₃

触媒14と同様にして、1581gの酸化アルミニウム（PURALOX^R SCCa5/150；SASOL社製）、及び353gのアンモニウムヘプタモリブデート、55mlのギ酸（85%）を365mlの水に溶解した液、及び別の750mlの水を反応させ、200barの入口圧力で押出し、乾燥し、か焼した；得られたロッドを、233gの15.9質量%濃度硝酸コバルト溶液を448mlの水に溶解した混合物を噴霧することにより処理し、乾燥し、そしてか焼した。得られたロッドは、705g/Lのリットル質量、2.65Nの切断硬度、167m²/gのBET表面積、2.8質量%の燃焼損失（900℃で）を有し、そして3.3質量%のCoO、14質量%のMoO₃及び82.7質量%のAl₂O₃の組成を有するものであった。製造経路を6回繰り返す。

【0098】

これらのロッド7420gを、0.3~0.7mmの粒子の磨砕し、222.6gのグ

10

20

30

40

50

ラファイトと混合し、成形して、直径 1.5 mm 及び高さ 2.5 mm のタブレットを得た。タブレットは、40 N の横圧縮強度、906 g/L の充填 (tamped) 密度、236 m²/g の BET 表面積及び 5.8 質量% の燃焼損失 (900 °C で) を有していた。

【0099】

[触媒 26]

組成：3.3 質量% の CoO、1.4 質量% の MoO₃ 及び 82.7 質量% の Al₂O₃

5 kg のギ酸を含む 150 リットルの水を、250 kg の酸化アルミニウム (Pural^R SB; SASOL 社製) に加えた。粘ちょうなペーストを形成した後、90 kg のリン酸モリブデン溶液 (600 kg の三酸化モリブデン (純度 90%; 粉末) を 200 kg のオルトリン酸及び 1500 リットルの水において 100 °C で 3 時間その後 40 °C で 24 時間反応させ、ろ過することにより作製される) を、2 時間混練し、1.7 mm の球形のロッドに押出し、120 ~ 150 °C で乾燥させ、そして 550 °C で焼した。

10

【0100】

こうして作製された 200 kg の担体を、6 質量% 濃度硝酸コバルト溶液の上澄みに 2 時間含浸させ、120 °C で 7 時間乾燥させ、そして 450 °C で 3 時間焼した。得られた触媒は、610 g/L のリットル質量、5.3 N の切断硬度、6.39 質量% の燃焼損失 (900 °C で) を有し、そして 3.3 質量% の CoO、1.4 質量% の MoO₃ 及び 82.7 質量% の Al₂O₃ の組成を有するものであった。

【0101】

[触媒 27]

組成：3.3 質量% の CoO、1.4 質量% の MoO₃ 及び 82.7 質量% の Al₂O₃

製造を触媒 26 におけると同様に行った。さらに、生成物を 500 °C で 2 時間加熱した。得られた触媒は、613 g/L のリットル質量、5.1 N の切断硬度、5.5 質量% の燃焼損失 (900 °C で) を有し、そして 3.3 質量% の CoO、1.4 質量% の MoO₃ 及び 82.7 質量% の Al₂O₃ の組成を有するものであった。

20

【0102】

[触媒 28]

組成：3.3 質量% の CoO、1.4 質量% の MoO₃ 及び 82.7 質量% の Al₂O₃

製造を触媒 26 におけると同様に行った。さらに、生成物を 600 °C で 2 時間加熱した。得られた触媒は、627 g/L のリットル質量、5.1 N の切断硬度、4.6 質量% の燃焼損失 (900 °C で) を有し、そして 3.3 質量% の CoO、1.4 質量% の MoO₃ 及び 82.7 質量% の Al₂O₃ の組成を有するものであった。

30

【0103】

[触媒 29]

組成：3.3 質量% の CoO、1.4 質量% の MoO₃ 及び 82.7 質量% の Al₂O₃

製造を触媒 26 におけると同様に行った。さらに、生成物を 700 °C で 2 時間加熱した。得られた触媒は、644 g/L のリットル質量、4.3 N の切断硬度、4.2 質量% の燃焼損失 (900 °C で) を有し、そして 3.3 質量% の CoO、1.4 質量% の MoO₃ 及び 82.7 質量% の Al₂O₃ の組成を有するものであった。

40

【0104】

[触媒 30]

組成：7.5 質量% の MoO₃ 及び 92.5 質量% の Al₂O₃

触媒 14 と同様にして、1981 g の酸化アルミニウム (PURAL^R SB; SASOL 社製)、140 g のアンモニウムヘプタモリブデート、69 ml のギ酸 (85%) を 468 ml の水に溶解した液、及び別の 500 ml の水を反応させ、260 bar の入口圧力で押出し、乾燥し、そして焼した。得られたロッドは、735 g/L のリットル質量、13.5 N の切断硬度、1.4 質量% の燃焼損失 (900 °C で)、261 m²/g の BET 表面積を有し、そして 7.5 質量% の MoO₃ 及び 92.5 質量% の Al₂O₃ の組成を有するものであった。

【0105】

50

[触媒 3 1]

組成：24質量%の MoO_3 及び76質量%の Al_2O_3

触媒14と同様にして、1641gの酸化アルミニウム(PURAL^R SB; SASOL社製)、455.1gのアンモニウムヘプタモリブデート、57mlのギ酸(85%)を379mlの水に溶解した液、及び別の440mlの水を反応させ、240barの入口圧力で押し出し、乾燥し、そしてか焼した。得られた触媒は、856g/Lのリットル質量、12.2Nの切断硬度、9.35質量%の燃焼損失(900 で)、 $252\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有し、そして24質量%の MoO_3 及び76質量%の Al_2O_3 の組成を有するものであった。

【 0 1 0 6 】

10

[触媒 3 2]

組成：17質量%の MoO_3 、5.4質量%の SiO_2 及び77.6質量%の Al_2O_3

触媒14と同様にして、1749gのケイ素アルミニウム混合酸化物(5質量%の SiO_2 含有混合酸化物: ; SURAL^R 5; SASOL社製)、305.4gのアンモニウムヘプタモリブデート、61mlのギ酸(85%)を404mlの水に溶解した液、及び別の500mlの水を反応させ、171barの入口圧力で押し出し、乾燥し、そしてか焼した。得られた触媒は、720g/Lのリットル質量、12.6Nの切断硬度、7.8質量%の燃焼損失(900 で)、 $315\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有し、そして17質量%の MoO_3 、5.4質量%の SiO_2 及び77.6質量%の Al_2O_3 の組成を有するものであった。

【 0 1 0 7 】

20

[触媒 3 3]

組成：16質量%の MoO_3 及び84質量%の SiO_2

触媒18と同様にして、1360gの直径1.5mmの二酸化ケイ素のロッド担体(BASF社製)を、286gのアンモニウムヘプタモリブデートを1075mlの水に溶解した液を噴霧することにより処置し、乾燥し、そしてか焼した。得られた触媒は、520g/Lのリットル質量、7.98Nの切断硬度、 $54.1\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、6.1質量%の燃焼損失(900 で)を有し、そして16質量%の MoO_3 及び84質量%の SiO_2 の組成を有するものであった。

【 0 1 0 8 】

[触媒の使用実施例]

30

< 反応の段取り及び検出 >

直径10mmの加熱可能管型反応器に、40mlの上述の触媒の1種を充填し、直通モード(straight-through mode)で操作した。排出ガスをガス・クロマトグラフィーに給送した。有機炭素化合物の検出のために、GCは、フレイム・イオン化検出器を有し、及び選択的イオウ検出のためにフレイム光度検出器を有する。

【 0 1 0 9 】

実験終了後、即ちイオウ化合物の除去(breakthrough)後、触媒を取りだし、イオウ含有量を標準法(例えば、Ehrenbergerの "Quantitative Organische Elementaranalyse" [Quantitative Organic Elemental Analysis], VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, 242頁以降に記載されている)により測定した。

40

【 0 1 1 0 】

[使用例 8]

触媒13~33を、上記の反応の段取りにおいて、15ppmのテトラヒドロチオフェン(THT)を含むメタン流に曝露した。ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は 7000h^{-1} で、反応温度は25 であった。実験は、排出ガスのイオウ量が100ppbを超えたときに終了させた。

【 0 1 1 1 】

表Aに、その結果を纏めた。

【 0 1 1 2 】

[使用例 9]

50

触媒 13 ~ 33 を、上記の反応の段取りにおいて、15 ppm のテトラヒドロチオフェン (THT) 及び 2000 ppm のトルエンを含む、60 容量 % のメタン及び 40 容量 % のプロパンから構成されるガス流に曝露した。ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は 7000 h^{-1} で、反応温度は 25 であつた。実験は、排出ガスのイオウ量が 100 ppb を超えたときに終了させた。

【0113】

表 C に、その結果を纏めた。

【0114】

【表 3】

表 C

	使用例 8 [THT の g / 触媒 のリットル]	使用例 9 [THT の g / 触媒 のリットル]
触媒 13	16.1	15.8
触媒 14	25.3	24.7
触媒 15	17.4	17.0
触媒 16	19.0	18.2
触媒 17	18.4	18.5
触媒 18	14.6	14.4
触媒 19	23.2	23.0
触媒 20	20.8	21.0
触媒 21	19.1	18.6
触媒 22	17.5	17.3
触媒 23	21.0	20.7
触媒 24	22.6	21.6
触媒 25	21.2	20.6
触媒 26	22.9	22.1
触媒 27	20.4	19.8
触媒 28	17.0	17.0
触媒 29	10.2	10.2
触媒 30	13.9	13.5
触媒 31	20.7	20.7
触媒 32	20.3	20.5
触媒 33	21.9	22.0

【0115】

[使用例 10]

触媒 13 ~ 33 を、上記の反応の段取りにおいて、15 ppm の tert - ブチルメルカプタン及び 15 ppm のテトラヒドロチオフェンを含む天然ガス (実質的に、9.27 容量 % の窒素、1.64 容量 % の二酸化炭素、84.5 容量 % のメタン、3.46 容量 % のエタン、0.579 容量 % のプロパン、及び約 12000 ppm の他の炭化水素 ($\text{C}_2 \sim \text{C}_8$) を含む。) から構成されるガス流に曝露した。ガス空間速度、即ち触媒容量当たりのガス容量は 7000 h^{-1} で、反応温度は 25 であつた。実験は、排出ガスのイオウ量が 200 ppb を超えたときに終了させた。

【 0 1 1 6 】

表Dに、その結果を纏めた。

【 0 1 1 7 】

【表4】

表D

	イオウ化合物 ¹⁵ の取込み量 [g/触媒のリットル]	
触媒13	16.3	10
触媒14	25.5	
触媒15	17.0	
触媒16	18.3	
触媒17	17.9	
触媒18	14.0	
触媒19	21.7	
触媒20	19.9	
触媒21	17.0	
触媒22	17.2	
触媒23	20.2	20
触媒24	18.4	
触媒25	19.5	
触媒26	22.1	
触媒27	19.9	
触媒28	16.8	
触媒29	10.1	
触媒30	13.6	
触媒31	20.8	
触媒32	18.4	
触媒33	22.2	30

【 0 1 1 8 】

[比較例 8]

使用例 1 0 と同様にして、市販の活性炭(C38/4^R, Article 2722; Carbo Tech., Essen 社製)を用いて検討した。この活性炭のT H T吸着容量は、活性炭 1 L 当たりT H T 6 . 5 gであった。

【 0 1 1 9 】

[比較例 9]

使用例 1 0 と同様にして、市販の活性炭(Norit^R RB4; Norit社製 ; 0 . 1 3 m l / g の孔隙量、及び 1 2 9 2 m² / g の表面積を有する)を、1 ~ 2 m m 粒子で用いて検討した。この活性炭のT H T吸着容量は、活性炭 1 L 当たりT H T 0 . 5 gであった。

【 0 1 2 0 】

[比較例 1 0]

使用例 1 0 と同様にして、市販の活性炭(Desorex^R K; Lurgi社製 ; 0 . 5 5 m l / g の孔隙量、及び 1 4 9 4 m² / g の表面積を有する)を、1 ~ 2 m m 粒子で用いて検討した。

この活性炭のTHT吸着容量は、活性炭1L当たりTHT0.6gであった。

【0121】

[触媒の使用実施例]

<反応の段取り及び検出>

直径30mmの加熱可能管型反応器に、合計280mlの上述の触媒2種を充填し、直通モード(straight-through mode)で操作した。排出ガスをガス・クロマトグラフィーに給送した。有機炭素化合物の検出のために、GCは、フレイム・イオン化検出器を有し、及び選択的イオウ検出のためにフレイム光度検出器を有する。

【0122】

実験終了後、即ちイオウ化合物の除去後、触媒を取りだしし、イオウ含有量を標準法（例えば、Ehrenbergerの "Quantitative Organische Elementaranalyse" [Quantitative Organic Elemental Analysis], VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, 242頁以降に記載されている）により測定した。

【0123】

[使用例]

[使用例11]

銅触媒及びモリブデン触媒の同容量部の均一混合物

銅触媒及びモリブデン触媒の同容量部の均一混合物を用いた。

【0124】

下記の組成：

窒素：9.27%
 二酸化炭素：1.64%
 メタン：84.5%
 エタン：3.46%
 プロパン：0.579%

他のC₄～C₈ HCs：約12000容量ppm

を有する天然ガスに、20容量ppmのH₂S、17容量ppmのCOS及び10容量ppmのテトラヒドロチオフェンを添加した。全ての実験において、まずテトラヒドロチオフェン(THT)が触媒床で除去された。THTを除去するまでの通過時間は、表Eに示されている。

【0125】

【表5】

表E

混合物	THT除去時間 [時間]
触媒1+触媒13	152
触媒2+触媒14	167
触媒4+触媒13	130
触媒4+触媒14	122
触媒4+触媒17	124
触媒4+触媒25	106
触媒11+触媒25	169

【0126】

[使用例12]

2つの分離床：モリブデン触媒の上流の銅触媒

2つの床（それぞれ、1つの銅触媒及び1つのモリブデン触媒）を、2つの触媒量が同

量となるように使用した。床の開始点（反応器入口）に、銅触媒を配置した；モリブデン触媒を、反応器の最後に配置した。天然ガスに、20容量ppmの H_2S 、5容量ppmのCOS及び10容量ppmのテトラヒドロチオフェンを添加した。実験手順を、使用例11と同様に実施した。全ての実験において、テトラヒドロチオフェン（THT）が触媒床でまず除去された。THTを除去するまでの通過時間は、表Fに示されている。

【0127】

【表6】

表F

触媒床	THT除去時間 [時間]
触媒1+触媒13	183
触媒2+触媒14	320
触媒4+触媒13	180
触媒4+触媒14	325
触媒4+触媒17	268
触媒4+触媒25	274
触媒11+触媒25	246

【0128】

[使用例13]

2種の分離床：モリブデン触媒の上流の銅触媒

2つの床（それぞれ、1つの銅触媒及び1つのモリブデン触媒）を、2つの触媒量が同量なるように使用した。床の開始点（反応器入口）に、モリブデン触媒を配置した；銅触媒を、反応器の最後に配置した。天然ガスに、20容量ppmの H_2S 、5容量ppmのCOS及び10容量ppmのテトラヒドロチオフェンを添加した。実験手順を、使用例11と同様に実施した。全ての実験において、テトラヒドロチオフェン（THT）が触媒床でまず除去された。THTを除去するまでの通過時間は、表Gに示されている。

【0129】

【表7】

表G

触媒床	THT除去時間 [時間]
触媒13+触媒1	141
触媒14+触媒2	121
触媒13+触媒4	115
触媒14+触媒4	111
触媒17+触媒4	116
触媒25+触媒4	100
触媒25+触媒11	168

【0130】

[触媒34]

組成：10質量%の MoO_3 及び90質量%の Al_2O_3

480gの、噴霧乾燥酸化アルミニウム（Pural^R SB；SASOL社製；951g/Lのリッ

トル質量、24.9質量%の燃焼損失(900 で)及び49gのアンモニウムヘプタモリブデート(Riedel de Hean社製)を混合し、85mlの希ギ酸(85%濃度)と共に混練し、100barの入口圧力で押出プレスにより押出し、3mmのロッドを形成し、200 で4時間乾燥し、その後750 で2時間か焼した。得られた触媒は、212m²/gのBET表面積、723g/Lのリットル質量及び0.44ml/gの孔隙量を有するものであった。

【0131】

[触媒35]

組成：15質量%のMoO₃及び85質量%のAl₂O₃

451gの触媒34の酸化アルミニウム及び76gのアンモニウムヘプタモリブデートを混合し、65mlの希ギ酸(85%濃度)と共に混練し、90barの入口圧力で押出プレスにより押出し、3mmのロッドを形成し、200 で4時間乾燥し、その後550 で3時間か焼した。得られた触媒は、289m²/gのBET表面積、884g/Lのリットル質量及び0.40ml/gの孔隙量を有するものであった。

10

【0132】

[触媒36]

組成：20質量%のMoO₃及び80質量%のAl₂O₃

427gの触媒34の酸化アルミニウム及び98gのアンモニウムヘプタモリブデートを混合し、50mlの希ギ酸(85%濃度)と共に混練し、100barの入口圧力で押出プレスにより押出し、3mmのロッドを形成し、200 で4時間乾燥し、その後750 で2時間か焼した。得られた触媒は、294m²/gのBET表面積、823g/Lのリットル質量及び0.42ml/gの孔隙量を有するものであった。

20

【0133】

[触媒37]

組成：50質量%の堇青石(cordierite)を含む酸化アルミニウム上の15質量%のMoO₃

乾燥ミキサーにおいて、230gの酸化アルミニウム(Pural^R SB; SASOL社製)、95gのアンモニウムヘプタモリブデート及び310gの堇青石(Mg-Al-Si混合酸化物、20質量%の燃焼損失を有する)を混合し、30mlの希ギ酸(85%濃度)と共に混練し、130barでラム(lam)プレスにより押出し、3mmのロッドを形成し、200 で4時間乾燥し、その後750 で2時間か焼した。得られた触媒は、42m²/gのBET表面積及び1027g/Lのリットル質量を有するものであった。

30

【0134】

[触媒38]

組成：15質量%のMoO₃及び85質量%のAl₂O₃

600gの噴霧酸化アルミニウム(Pural^R SB; SASOL社製)を、440mlの水及び18mlの希ギ酸(85%濃度)と共に混練し、95barでラムプレスにより押出し、直径3mmのロッドを形成し、200 で4時間乾燥し、その後750 で2時間か焼した。

【0135】

これらのロッドを、15.5質量%のアンモニウムヘプタモリブデート溶液に含浸し、15質量%のMo含有量を最終的に得た(MoO₃として計算)。触媒を200 で4時間乾燥し、その後750 で2時間か焼した。押出ロッド触媒は、143m²/gのBET表面積、0.35ml/gの水吸着及び1028g/Lのリットル質量を有するものであった。

40

【0136】

[触媒39]

組成：15質量%のMoO₃及び85質量%のAl₂O₃

製造を触媒38と同様に実施したが、酸化アルミニウムロッドを1025 で2時間か焼した。触媒は、87m²/gのBET表面積、0.25ml/gの水吸着及び1038

50

g / L のリットル質量を有するものであった。

【 0 1 3 7 】

[触媒 4 0]

組成： 1 5 質量 % の MoO_3 及び 8 5 質量 % の Al_2O_3

6 0 0 g の、直径 3 mm の酸化アルミニウムの押出ロッドの担体 (BASF 社製 ; 0 . 6 5 ml / g の孔隙量、2 2 3 m^2 / g の BET 表面積及び 6 4 9 g / L の充填質量 (tamped weight)) を 7 5 0 で 2 時間か焼し、その後 1 5 . 5 質量 % のアンモニウムヘプタモリブデート溶液に含浸し、そして 1 2 0 で 1 6 時間乾燥し、その後 5 5 0 で 3 時間か焼した。触媒は、1 6 0 m^2 / g の BET 表面積、7 5 0 g / L のリットル質量及び 0 . 5 ml / g の孔隙量を有するものであった。

10

【 0 1 3 8 】

[触媒 4 1]

組成： 1 5 質量 % の MoO_3 及び 8 5 質量 % の Al_2O_3

触媒 4 0 と同様に製造を実施したが、酸化アルミニウム担体を 1 0 5 0 で 2 時間か焼した。触媒は、7 7 m^2 / g の BET 表面積、7 5 0 g / L のリットル質量及び 0 . 3 9 ml / g の孔隙量を有するものであった。

【 0 1 3 9 】

[実施例 4 2]

組成： 3 7 % の CuO 、3 2 % の ZnO 、1 7 % の Al_2O_3 及び 1 4 % の MoO_3 の組成を有する Cu - Zn - Al - Mo 触媒

20

4 8 5 g の触媒 1 9 を、1 5 . 5 質量 % のアンモニウムヘプタモリブデート溶液に含浸し、2 0 0 で 4 時間乾燥し、その後 5 5 0 で 3 時間か焼した。触媒は、0 . 2 4 ml / g の水吸着、3 8 m^2 / g の BET 表面積及び 1 2 4 8 g / L のリットル質量を有するものであった。

【 0 1 4 0 】

[実施例 4 3]

組成： 1 2 . 5 % Fe_2O_3 、7 5 質量 % の CuO 及び 1 2 . 5 質量 % の Al_2O_3 から構成される Fe - Cu - Al 触媒

2 6 0 g の硝酸鉄(II)非水和物、3 8 7 g の硝酸アルミニウム非水和物、及び 2 3 9 g の硝酸銅を 2 . 5 リットルの水に溶解した液を、7 0 で攪拌しながら混合し、そして 1 0 0 0 g の水酸化ナトリウムを 2 リットルの水に溶解した液で pH 1 1 にし、沈殿した生成物を 5 0 リットルの水で洗浄し、2 0 0 で 4 時間乾燥し、その後 5 0 0 で 2 時間か焼し、次いで 3 質量 % のグラファイトと混合し、プレスして 4 . 7 5 × 3 mm のタブレットを得た。タブレットは、3 6 N / タブレットの横圧縮強度、1 1 5 m^2 / g の BET 表面積及び 0 . 2 4 ml / g の孔隙量を有するものであった。

30

【 0 1 4 1 】

[実施例 4 4]

組成： 7 5 質量 % の NiO を含む Al - Ni 触媒

7 7 5 g の硝酸アルミニウム非水和物及び 7 2 9 g の硝酸ニッケルを 2 . 5 リットルの水に溶解した液を、7 0 で攪拌しながら混合し、そして 1 0 0 0 g の水酸化ナトリウムを 2 リットルの水に溶解した液で pH 1 1 にし、沈殿した生成物を 5 0 リットルの水で洗浄し、2 0 0 で 4 時間乾燥し、その後 5 0 0 で 2 時間か焼し、次いで 3 質量 % のグラファイトと混合し、プレスして 4 . 7 5 × 2 mm のタブレットを得た。タブレットは、4 1 N / タブレットの横圧縮強度、1 4 2 m^2 / g の BET 表面積及び 0 . 2 3 ml / g の孔隙量を有するものであった。

40

【 0 1 4 2 】

[実施例 4 5]

組成： 2 0 % Fe_2O_3 を含む Ni - Fe 触媒

4 1 7 g の硝酸鉄(II)非水和物を 1 . 5 リットルの水に溶解した液、及び 1 7 5 0 g の、1 3 . 5 質量 % の Ni 含有量を有する硝酸ニッケル水溶液を、7 0 で攪拌しながら混

50

合し、そして1000gの水酸化ナトリウムを2リットルの水に溶解した液でpH11にし、沈殿した生成物を50リットルの水で洗浄し、200で4時間乾燥し、その後500で2時間か焼し、次いで3質量%のグラファイトと混合し、プレスして4.75×2mmのタブレットを得た。タブレットは、43N/タブレットの横圧縮強度、142m²/gのBET表面積及び0.23ml/gの孔隙量を有するものであった。

【0143】

[比較例11]

Ag - ドープNa - Yゼオライトの製造

250gのNa - Yゼオライト(CBV^R 100、Zeolyst Int.社製；Si/Al比が5.1)を、攪拌しながら、2.5Lの、硝酸銀(424.6g)の0.5モル溶液と混合し、80で4時間加熱し、沈殿した生成物をろ過し、500mlの水で1回洗浄し、120で2時間乾燥し、その後500で4時間か焼し(昇温速度1/分)、再び2.5Lの、硝酸銀の0.5モル溶液と共に80で4時間加熱し、そしてろ過し、500mlの水で洗浄し、120で一晩乾燥した。こうして372gのゼオライトを製造した。

10

【0144】

[比較例12]

Ag - H - YゼオライトのNa交換

372gの比較例11のゼオライトを、攪拌しながら、1860mlの10%濃度硝酸アンモニウム溶液と混合し、80で4時間加熱し、沈殿した生成物をろ過し、新しい10%濃度硝酸アンモニウム溶液(1.860L)と再び混合し、80で4時間加熱し、沈殿生成物をろ過し、500mlの水で2回洗浄し、120で2時間乾燥し、その後450で5時間か焼した(昇温速度1/分)。こうして150gのゼオライトを製造した。

20

【0145】

[比較例13]

Cu - H - Yゼオライトの製造

250gのNa - Yゼオライト(CBV^R 100; Zeolite Int.社製；5.1のSi/Al比を有する)を、攪拌しながら、0.5モル硝酸銅溶液(290g)と混合し、80で4時間加熱し、沈殿した生成物をろ過し、500mlの水で洗浄し、120で2時間乾燥し、その後500で4時間か焼した(昇温速度1/分)、その後2.5Lの0.5モル硝酸銅溶液と共に80で4時間再び加熱し、ろ過し、500mlの水で洗浄し、120で一晩乾燥した。こうして253gのゼオライトを製造した。

30

【0146】

253gのゼオライトを、1200mlの10%濃度硝酸アンモニウム溶液と共に80で4時間加熱し、沈殿した生成物をろ過し、再び新しい10%濃度硝酸アンモニウム溶液(1.2L)と混合し、80で4時間加熱し、沈殿生成物をろ過し、500mlの水で2回洗浄し、120で2時間乾燥し、450で5時間か焼した(昇温速度1/分)。こうして100.2gのゼオライトを製造した。

【0147】

[比較例14]

Cuドープ活性炭タイプG-32J(Sud Chemie社製)。活性炭は、4.5質量%の銅含有量、1120m²/gの表面積及び約550g/Lの嵩密度を有するものであった。

40

【0148】

<実験手順>

全ての触媒又は吸着体を1~2mmの粒子で検討した。1.5mmのロッド及び1.5mmのタブレットをそのまま直接使用した。使用した反応器は、加熱可能なステンレス鋼管であり、その頂部から底部に流れが通過するものであった。実験毎に、40mlの触媒を使用した。

【0149】

市販の天然ガス(Linde社製)を用いた。これは以下の組成を有するものであった：即

50

ち 8 4 . 5 容量 % のメタン、 3 . 5 容量 % のエタン、 0 . 6 容量 % のプロパン、 1 0 0 0 容量 p p m のブタン、約 1 2 0 0 容量 p p m の高級炭化水素 > C₄H C s (このうち 1 0 0 p p m はベンゼン) ; 9 . 3 容量 % の窒素及び 1 . 7 容量 % の二酸化炭素。

【 0 1 5 0 】

ガスを、 1 時間当たり 2 4 0 L の容量流速 (1 時間当たり 6 0 0 0 の時空速度) で、触媒上を通過させた。全ての測定法は、標準圧力及び室温で行われた。触媒の前処理 (例えば還元) は行わなかった。

【 0 1 5 1 】

反応器の下流のガスの分析のために、 2 カラムスイッチング及び 2 個の検出器を有する市販のガス・クロマトグラフィーを使用した。第 1 の検出器、フレイム - イオン化検出器 (F I D) は、天然ガス中の個々の炭化水素、特にベンゼンの検出器として働く。第 2 の検出器、フレイム光度検出器 (F P D) は、イオウ化合物に敏感であり、このような化合物を 4 0 p p b 以下の本質的な検出限界まで検出を可能にした。

10

【 0 1 5 2 】

実験終了後、即ちそれぞれの最初のイオウ成分の除去 (約 4 0 p p b の検出限界) 後、触媒を取りはずし、イオウ含有量を標準法 (例えば、Ehrenberger の "Quantitative Organische Elementaranalyse" [Quantative Organic Elemental Analysis], VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991, 242 頁以降に記載されている) により測定した。これらの結果は、全てのケースにおいて同一であり、そして結果は、結果の + / - 5 % の精度で、測定中にイオウ成分を除去 (breakthrough) することにより測定されている。

20

【 0 1 5 3 】

有機イオウ化合物で選択されたモデル物質は、テトラヒドロチオフェン (T H T) であった。これは、環式イオウ化合物は、最終イオウ化合物と対照的に、吸着だけで除去することは極めて困難であることが知られているためである。

【 0 1 5 4 】

無機イオウ化合物の吸着の実験は、モデル物質として C O S 及び H₂S を用いて行った。

【 0 1 5 5 】

実験シリーズ 1 : T H T を例とする有機イオウ化合物の吸着

T H T の吸着を測定するために、天然ガスを、飽和器により、 1 5 容量 p p m の平均 T H T 含有量を持つように補強した。列挙された触媒について、T H T (触媒 1 L 当たり T H T の g) 及びベンゼン (質量 %) についてこの後に規定された吸着容量が示された。

30

【 0 1 5 6 】

【表 8】

触媒	THT吸着 [THTの g /触媒のリットル]	ベンゼン吸着 [質量%]
21	17.4	0.03
19	14.7	0.02
25	29.0	0.01
24	11.9	0.05
34	12.4	0.08
35	26.7	0.10
36	13.4	0.03
37	20.0	0.07
38	26.2	0.11
39	15.4	0.06
40	15.7	0.10
41	11.0	0.03
2	9.1	0.03
42	5.1	0.01
43	12.4	0.03
44	11.0	0.02
45	14.8	0.04

【 0 1 5 7 】

比較例の結果は以下の通りである。

【 0 1 5 8 】

【表 9】

触媒	THT吸着 [THTの g /触媒のリットル]	ベンゼン吸着 [質量%]
比較例11	34.0	2.3
比較例12	16.1	2.1
比較例13	13.2	2.1
比較例14	15.9	1.7
比較例6	13.5	1.8
比較例7	14.2	2.0

【 0 1 5 9 】

比較例の触媒は、50ファクター増加したベンゼン吸着量を示している。

【 0 1 6 0 】

下記の表は、比較例6、7及び11～14と共にいくつかの発明触媒の結果を示している。各場合において、15容量ppmのCOS及びH₂Sを、脱硫された天然ガスに添加

した。COS及びH₂Sの吸着容量を、実験終了後、触媒のイオウ測定により決定した。全ての測定において、まずCOSが触媒床で除去された。

【0161】

【表10】

触媒	COS/H ₂ Sからのイオウ [Sの質量%]	ベンゼン吸着 [質量%]
2	7.0	0.04
42	6.5	0.01
比較例11	2.2	2.2
比較例12	1.1	2.2
比較例13	0.8	2.3
比較例14	0.5	1.8
比較例6	0.2	1.9
比較例7	0.3	2.2

10

【0162】

本発明の触媒はまた、天然ガスから無機イオウ化合物を除去するために使用することができることが分かった。高イオウ負荷を達成することができる。同時に、ベンゼンの共吸着は低いものである。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 1 J	23/75	(2006.01)	B 0 1 J	23/74	3 1 1 M
B 0 1 J	23/88	(2006.01)	B 0 1 J	23/88	M
C 0 1 B	3/24	(2006.01)	C 0 1 B	3/24	
H 0 1 M	8/06	(2006.01)	H 0 1 M	8/06	G

- (31)優先権主張番号 103 40 251.9
 (32)優先日 平成15年8月29日(2003.8.29)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31)優先権主張番号 103 52 104.6
 (32)優先日 平成15年11月4日(2003.11.4)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)

- (72)発明者 ヘルツレ, マルクス
 ドイツ、6 7 2 8 1、キルヒハイム、ヴァインシュトラッセ、ズュート、6ハー
 (72)発明者 フォーゲル, ベルント
 ドイツ、3 4 1 2 8、カセル、アン、デン、ニーダーヴィーゼン、6 7
 (72)発明者 ハーゲベケ, ローラント
 ドイツ、3 4 3 7 9、カルデン、ツム、リンデンロンデル、2
 (72)発明者 ヘッセ, ミヒャエル
 ドイツ、6 7 5 4 9、ヴォルムス、ヴァインビートシュトラッセ、1 0
 (72)発明者 ヴィルデン, ノルベルト
 ドイツ、3 4 5 1 6、フェール、イム、ビーゲル、1 5

合議体

審判長 井上 雅博
 審判官 大畑 通隆
 審判官 木村 敏康

- (56)参考文献 特開平5 - 6 8 8 8 4 (J P , A)
 特表平1 1 - 5 0 7 8 7 5 (J P , A)
 特開2 0 0 1 - 2 0 5 0 0 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C10L3/00-3/12
 B01D53/02-53/04
 B01J21/00-23/825