(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
2020年7月30日(30.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/153225 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/889 (2006.01) *B01J 20/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/001285

(22) 国際出願日： 2020年1月16日(16.01.2020)

(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 2019-009610 2019年1月23日(23.01.2019) JP

(71) 出願人: 大阪瓦斯株式会社(**OSAKA GAS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 則岡慎平 (**NORIOKA Shimpei**); 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 大塚浩文(**OHTSUKA Hirofumi**); 〒5410046 大阪府大阪市中央区平野町四丁目１番２号 大阪瓦斯株式会社内 Osaka (JP). 平野竹徳(**HIRANO Takenori**); 〒8990401 鹿児島県出水市高尾野町大久保１４７４ キャタリストリサーチ株式会社内 Kagoshima (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人Ｒ＆Ｃ (**R&C IP LAW FIRM**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目３番３号 Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/153225 A1

(54) **Title:** DESULFURIZING AGENT FOR GAS AND DESULFURIZATION METHOD FOR GAS

(54) 発明の名称： ガスの脱硫剤および脱硫方法

(57) **Abstract:** Provided are: a high-performance desulfurizing agent for gas, which has a high desulfurization ability even at a low temperature and maintains desulfurization performance for a long period of time; and a desulfurization method for gas. The desulfurizing agent for gas contains zinc oxide, aluminum oxide and copper and further contains 1.0-10 mass% of nickel and 0.1-1.0 mass% of rhenium. The desulfurization method for gas is characterized in that the desulfurizing agent is brought into contact with gas in the presence of hydrogen and a sulfur compound in the gas is decomposed and removed.

(57) 要約：低温でも脱硫能力が高く、長期間脱硫性能を維持する、高性能なガスの脱硫剤および脱硫方法を提供する。酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび銅を含み、さらに１．０質量％から１０質量％のニッケルおよび０．１質量％から１．０質量％のレニウムを含んでなるガスの脱硫剤、および、その脱硫剤を、水素の共存下でガスに接触させて、ガス中の硫黄化合物を分解除去することを特徴とする、ガスの脱硫方法。

明　細　書

発明の名称 ： ガスの脱硫剤および脱硫方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガスの脱硫剤および脱硫方法に関する。

背景技術

[0002] 水蒸気改質プロセスは、炭化水素を水蒸気と反応させて、水素主成分ガスを得るプロセスであり、工業用の水素製造や燃料電池の燃料改質に用いられている。

水蒸気改質プロセスの原料として、天然ガス、液化石油ガス（ＬＰＧ）やこれらを原料とする都市ガスのような軽質炭化水素を主成分とする原燃料は、炭素析出を引き起こしやすい重質炭化水素をほとんど含まず、硫黄分も少ないので、特に好適である。しかし、天然ガス、液化石油ガス（ＬＰＧ）にも、通常は微量の硫黄化合物が含まれる。また、実質的に硫黄分を含まない液化天然ガス（ＬＮＧ）を主原料として製造される都市ガスであっても、輸送時の安全性確保のため、微量の付臭剤が添加されている。

[0003] 付臭剤として一般的に用いられているのは、ターシャリーブチルメルカプタン（ＴＢＭ）、テトラヒドロチオフェン（ＴＨＴ）、ジメチルサルファイド（ＤＭＳ）等の有機硫黄化合物である。

[0004] 水蒸気改質反応では、ＮｉやＲｕを耐熱性の無機酸化物に担持した触媒が用いられるが、これらは硫黄分により被毒され、その活性を急速に失うことが知られている。したがって、水蒸気改質反応に供する原料は、その硫黄分を可能な限り低減しておく脱硫処理が欠かせない。

[0005] 炭化水素を水蒸気改質するに先立って行われている代表的な脱硫方法として、水素化脱硫（水添脱硫）法、吸着脱硫法、超高次脱硫法などが知られている。

水素化脱硫は、Ｃｏ－Ｍｏ系あるいはＮｉ－Ｍｏ系触媒を用いて炭化水素原料中の有機硫黄化合物を水素と反応させて水素化分解した後、生成した硫

化水素を酸化亜鉛に吸着させて除去する方法である（非特許文献１、２）。水素化脱硫は、石油精製における燃料油の脱硫プロセスとしても用いられるなど、幅広く実用に供されている。しかし、硫化水素の酸化亜鉛への吸着が平衡反応となることもあり、微量の硫黄分の残存が避けられない。

また、数十ｐｐｂの硫黄分が水蒸気改質触媒にリークするとされている（非特許文献２）。

[0006] 吸着脱硫法は、Ａｇ、Ｃｕなどの遷移金属を含むゼオライトにより硫黄化合物を常温で吸着除去するものである（特許文献１、非特許文献３）。

吸着脱硫法は、常温で脱硫が行えることが利点である。また、水素の添加が不要である点が利点である。しかし、体積当たりの脱硫能力が小さいという課題がある。また、ガス中に水分が含まれると吸着性能がさらに低下するという課題がある。さらに、比較的水分に強いＡｇは特に高価である、などの課題がある。

[0007] 超高次脱硫法は、炭化水素原料を水素の共存下、１００℃から４００℃程度の温度範囲で、銅－亜鉛系の脱硫剤に接触させることにより、原料中の硫黄分を除去するものである（特許文献２、３）。

この方法では、処理後の硫黄分の濃度は１ｐｐｂ以下に低減できるため、水蒸気改質触媒の被毒を長期にわたって防ぐことができる。しかし、水素化脱硫と同様に３００℃以下で十分な脱硫性能を得るには、多量の脱硫剤を要する点は課題といえる。

[0008] この点に鑑み、特許文献４には、銅化合物および亜鉛化合物を含む混合水溶液とアルカリ物質水溶液とを混合して沈澱を生じさせ、得られた沈澱を焼成し、得られた焼成物のスラリーを用いて酸化銅－酸化亜鉛混合物成型体を得た後、この成型物に鉄またはニッケルの元素を含浸させ、さらに焼成し、得られた酸化物焼成体を水素還元して得られる脱硫剤が開示されている。

また、特許文献５には、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび銅を含み、さらに１．０質量％から１０質量％のニッケルおよび０．１質量％から１．０質量％のルテニウムを含んでなるガスの脱硫剤も開示されている。

これらの脱硫剤は、低温でも高い脱硫性能を示すが、燃料電池のように、搭載容量が制約され、かつ交換が制約されるような場合などでは、より高性能な脱硫剤の必要性はなお高い。

[0009] 非特許文献４では、比較的難脱硫性とされるジベンゾチオフェン（ＤＢＴ）の水素化脱硫反応に対する各種元素の活性を４００℃において比較した結果が報告されている。第４周期（ＴｉからＮｉ）、第５周期（ＺｒからＰｄ）、第６周期（ＴａからＡｕ）遷移金属の活性が示されており、Ｒｕ（３７９．５）、Ｉｒ（１７１．８）、Ｒｈ（１０６．１）の活性が高いこと、白金族以外では、Ｒｅ（３９．４）、Ｍｏ（８．０）、Ｃｒ（４．８）、Ｗ（３．２）、Ｎｂ（１．７）、Ｎｉ（１．５）、Ｔｉ（１．４）、Ｃｏ（１．４）などが活性を示すとされている（括弧内は、金属１モル、１秒あたり反応したＤＢＴの分子数を１０の１６乗で除した数字で、原子あたりの相対活性を示す）。

[0010] 特許文献６には、ニッケルを酸化物（ＮｉＯ）換算で５０質量％から９５質量％、モリブデンを酸化物（MoO_3）換算で０．５質量％から２５質量％、ルテニウムを酸化物（RuO_2）換算で０．１質量％から１２質量％、および無機酸化物を含有することを特徴とする炭化水素用脱硫剤が開示されている。この脱硫剤は、灯油、ジェット燃料、ナフサ、ガソリン、ＬＰＧ、天然ガスなど炭化水素中の硫黄分を極めて効率よく除去でき、５０質量ｐｐｂ破過時間を著しく増加させることができるとされている。

[0011] しかし、この文献では、脱硫処理する際に水素は添加されていないことから、反応機構の詳細は不明であるものの、水素化脱硫反応は生じていないものと推測され、炭素析出を引き起こすことなく長期にわたって脱硫性能が維持できるかは不明である。また、燃料油である灯油の脱硫性能は示されているものの、原燃料ガスの脱硫性能は示されておらず、気体原料に適用した際に、気体中の硫黄分を除去できるものかどうかは明らかではない。

[0012] Ｎｉを含む脱硫剤の例は多いが、脱硫剤にＮｉを５０質量％から９５質量％もの多量に用いた場合には、炭素析出が促進される懸念もある。Ｎｉは炭

化水素を分解する活性が高いため、原燃料ガス中にＣ５以上の炭化水素やオレフィン類が含まれる場合には、運転条件によっては比較的短期間で炭素析出を引き起こし、脱硫剤としての機能を失うことがある。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開２００１－２８６７５３号公報

特許文献2：特開平１－１２３６２７号公報

特許文献3：特開平１－１２３６２８号公報

特許文献4：特開平１１－６１１５４号公報

特許文献5：国際公開第２０１８／２１６５５５号

特許文献6：特開２００７－２５４７２８号公報

非特許文献

[0014] 非特許文献1：斯波、「触媒」、１巻１号、４９ページ（１９５９年）

非特許文献2：松久、「触媒」、４８巻５号、３２６ページ（２００６年）

非特許文献3：S. Satokawa, Y. Kobayashi, H. Fujiki, Applied Catalysis B: Environmental、５６巻５１ページ（２００５年）

非特許文献4：T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, Journal of Catalysis、６７巻４３０ページ（１９８１年）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] そこで、たとえば燃料電池のように、搭載容量が制約され、かつ交換が制約されるような場合などにおいても利用可能な、低温でも脱硫能力が高く、長期間脱硫性能を維持する、高性能なガスの脱硫剤および脱硫方法の提供が望まれる。

[0016] 本発明は、かかる実状に鑑みて為されたものであって、その目的は、低い温度でも高い脱硫性能を有し、後段にスリップする硫黄化合物濃度を極めて低いレベルに長時間保つことができ、かつ高い脱硫容量を有し、少ない脱硫

剤の使用量で長期にわたってガスを処理しうる高性能な、ガスの脱硫剤、および当該脱硫剤を用いた脱硫方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 上記目的を達成するための本発明に係るガスの脱硫剤の特徴構成は、

酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび銅を含み、さらに１．０質量％から１０質量％のニッケルおよび０．１質量％から１．０質量％のレニウムを含んでなる点にある。

[0018] 上記構成によれば、脱硫剤は、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび銅の混合物に、その成分としてニッケルおよびレニウムを含んで成る。ここで、混合物とは、成分を混合した状態のみならず、複合酸化物のような状態を含む。

[0019] そして、上記構成によれば、脱硫剤は、比較的低い温度でもガス（原燃料ガスなどの気体）に対する高い脱硫性能を有する。そのため、脱硫器などの脱硫剤として用いた場合に、脱硫器の後段（下流側）にスリップ（リーク）する硫黄化合物濃度を極めて低いレベルに長時間保つことができる。

また、上記構成の脱硫剤は、高い脱硫容量を有する。そのため、脱硫剤の使用量を少なくすることができる。また、長期にわたってガスに含まれる硫黄化合物を分解除去しうる。

[0020] なお、上記構成の脱硫剤は、銅として、金属状態の銅ないし酸化銅を含み、好ましくは主たる銅として金属銅を含む。

また、上記構成の脱硫剤は、ニッケルとして、金属状態のニッケルないしその酸化物を含み、好ましくは主たるニッケルとして金属状態のニッケル（金属ニッケル）を含む。

また、上記構成の脱硫剤は、レニウムとして、金属状態のレニウムないしその酸化物を含み、好ましくは主たるレニウムとして金属レニウムを含む。

[0021] 上記目的を達成するための本発明に係るガスの脱硫方法の特徴構成は、

酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび銅を含み、さらに１．０質量％から１０質量％のニッケルおよび０．１質量％から１．０質量％のレニウムを含ん

でなる脱硫剤を、水素の共存下でガスに接触させて、前記ガス中の硫黄化合物を分解除去する点にある。

[0022] 上記構成によれば、脱硫剤は、比較的低い温度でもガス（原燃料ガスなどの気体）に対する高い脱硫性能を発揮する。そのため、後段にスリップする硫黄化合物濃度を極めて低いレベルに長時間保つことができる。

また、上記構成によれば、脱硫剤の高い脱硫容量を活かして、少ない脱硫剤の使用量で長期にわたってガスに含まれる硫黄化合物を分解除去しうる。

[0023] なお、脱硫剤は、あらかじめ水素の共存下において、その銅成分、およびレニウム成分、ニッケル成分を還元しておくとよい。当該還元後に、ガスに接触させることで、硫黄化合物に対する高い分解除去能を発揮するため好ましい。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]は、脱硫剤を用いた脱硫方法を実現する脱硫システムのフロー図である。

発明を実施するための形態

[0025] 〔実施形態〕

以下に本発明の実施形態にかかるガスの脱硫剤および脱硫方法を説明する。

本発明の脱硫剤は、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび銅を含み、さらに１質量％から１０質量％のニッケルおよび０．１質量％から１．０質量％のレニウムを含んでなることを特徴とする。

[0026] 下記に詳述するように本発明の脱硫剤は通常空気中で焼成することにより製造される。

そして、脱硫反応に供する前に還元処理してから使用される。

亜鉛およびアルミニウムは、製造された段階でも還元処理後の段階でも酸化状態（ＺｎＯ、$Ａｌ_2Ｏ_3$）にあると推測される。

銅、ニッケルは、空気中で焼成した段階（製造された段階）では、主に酸化物（$Ｃｕ_2Ｏ$，ＮｉＯ）であり、還元処理後は主に金属状態にあると推測さ

れる。

レニウムは、空気中で焼成した段階（製造された段階）では、主に酸化物（ReO_2，Re_2O_7）であり、還元処理後は主に金属Ｒｅの状態にあるが、一部は低酸化数の酸化物（ReO_2）状態のものも存在する可能性がある。

[0027] すなわち、本発明の脱硫剤は、製造時は、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび酸化銅を含む。

また、本発明の脱硫剤は、使用時は、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび銅（金属銅）を含み、さらに酸化銅を含む場合がある。

[0028] そして、本発明の脱硫剤は、ニッケルを金属状態に換算した場合の質量でみた場合に、脱硫剤全体の質量のうち、１．０質量％から１０質量％のニッケルを含む。また、レニウムを金属状態に換算した場合の質量でみた場合に、脱硫剤全体の質量のうち、０．１質量％から１．０質量％のレニウムを含む。

[0029] 本発明の脱硫剤は、製造時は、ニッケル成分としてニッケルの酸化物、およびレニウム成分としてレニウムの酸化物を含む。

また、本発明の脱硫剤は、使用時は、ニッケル成分として金属ニッケル、およびレニウム成分として金属レニウムを含む。上記銅の場合と同様に、それぞれニッケルの酸化物、レニウムの酸化物を含む場合がある。

[0030] 本発明の脱硫剤は、先に水素存在下で還元処理した後、水素の共存下でガスに接触させて使用する。そうすると、ガス中の硫黄化合物を分解除去することができる。

[0031] 〔脱硫剤の製造方法の説明〕

本発明の脱硫剤の製造方法に制約はないが、好ましくは、特許文献４と同様の方法で製造される。

本発明の脱硫剤の製造方法は、まず、硝酸銅（$Cu(NO_3)_2$）などの水溶性銅化合物と、硝酸亜鉛（$Zn(NO_3)_2$）などの水溶性亜鉛化合物とを、アルミニウム化合物の共存下にアルカリ物質水溶液と混合させる。この際、アルミニウム化合物は、溶解していてもゲル状であってもよい。

そして、当該混合により、沈澱を生じさせる。

さらに、得られた沈澱を焼成し、酸化銅と、酸化亜鉛と、酸化アルミニウムとの混合物を得る。以下、この混合物を、酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物と称する。

[0032] 次に、上記混合物を成型し、酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体とする。そして、この酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体にニッケルおよびレニウムを含有する水溶液を含浸させ、焼成する。そうすると、酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体を担体として、当該担体にニッケルおよびレニウムが担持され、本発明の脱硫剤を得る。

[0033] 上記成型は、例えば圧縮による成型（圧縮成型）を利用でき、圧縮成型法としては、例えば打錠法を用いることができる。

[0034] なお、酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体は、市販のものを転用してもよい。たとえば、脱硫剤、メタノール合成触媒、あるいは一酸化炭素転化触媒として市販されている酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体を転用してもよい。

市販の酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体を担体として用いる場合も、これにニッケルおよびレニウムを含有する水溶液を含浸させ、焼成して、本発明の脱硫剤を得ることができる。

なお、市販の酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体には、グラファイトなどの成型助剤が添加されている場合がある。しかし、これら成型助剤は極端に多すぎない限り、脱硫剤としての機能を損なうことはない。

[0035] ニッケルおよびレニウムを含有する水溶液を調製するためのニッケルの原料としては、水溶性ニッケル化合物が使用できる。水溶性ニッケル化合物としては、硝酸ニッケル、酢酸ニッケルや、塩化ニッケルなどが使用できる。

上記ニッケルの原料のうち、硝酸ニッケル、酢酸ニッケルが特に好適である。これらは、溶解度が高く、好ましいためである。また、これらは、調製された脱硫剤に塩素イオンを残留させることが無く、塩素イオンの残留により脱硫性能を損なうことが無いためである。

[0036] ニッケルおよびレニウムを含有する水溶液を調製するためのレニウムの原料としては、過レニウム酸アンモニウム（NH_4ReO_4）、塩化レニウム（ＩＩＩ）、塩化レニウム（Ｖ）などが使用できる。

上記レニウムの原料のうち、過レニウム酸アンモニウムが特に好適である。これらは、調製された脱硫剤に塩素イオンを残留させることが無く、塩素イオンの残留により脱硫性能を損なうことが無いためである。

[0037] 脱硫剤中の銅、亜鉛、アルミニウムの含有量は、製造後かつ使用前の脱硫剤に対する質量比（脱硫剤中の含有率）で、ＣｕＯとして１０質量％から５０質量％、ＺｎＯとして３０質量％から７０質量％、Al_2O_3として５質量％から２０質量％程度である。

[0038] ＺｎＯは硫黄をＺｎＳとして固定するための必須成分である。ＺｎＯの処方量は、少なすぎると脱硫容量が少なくなる。

[0039] 銅は、有機硫黄化合物の分解に触媒作用を持つ。また、この触媒作用と共に、Cu_2S，ＣｕＳなどとして硫黄の固定にも寄与する。そのため、銅の処方量が少なすぎると脱硫性能が得られない。

[0040] Al_2O_3は、比表面積と強度に寄与する。そのため、Al_2O_3の処方量は、少なすぎると脱硫性能が低下する。また、Al_2O_3の処方量は、少なすぎると実用的な強度が得られない懸念がある。

[0041] 脱硫剤中のニッケルおよびレニウムの含有量は、脱硫剤に対する質量比で、Ｎｉとして１．０質量％から１０質量％、Ｒｅとして０．１質量％から１．０質量％である。

好ましくは、脱硫剤に対する質量比で、Ｎｉとして３．０質量％から１０質量％、Ｒｅとして０．１質量％から１．０質量％である。より好ましくは、脱硫剤に対する質量比で、Ｎｉとして３．０質量％から６．０質量％、Ｒｅとして０．１質量％から１．０質量％である。

また、脱硫剤中のニッケルおよびレニウムの含有量は、脱硫剤に対する質量比で、Ｎｉとして１．０質量％から６．０質量％、Ｒｅとして０．１質量％から１．０質量％であってもよく、脱硫剤に対する質量比で、Ｎｉとして

１．０質量％から３．０質量％、Ｒｅとして０．１質量％から１．０質量％であってもよい。

[0042] 脱硫剤中のニッケルおよびレニウムの含有量は、Ｒｅ／Ｎｉの質量比で０．０１から１とする。好ましくは、Ｒｅ／Ｎｉの質量比で０．０２から０．４とする。

[0043] このように、酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物からなる担体に、所定のニッケルおよびレニウムを溶解した水溶液を含浸し、蒸発乾固して、焼成することにより、本発明の脱硫剤が得られるのである。

[0044] 上記蒸発乾固の後の焼成は、空気中、２５０℃から３５０℃程度で１時間から１０時間程度行えばよい。

焼成温度が低すぎると、担持に用いたニッケルあるいはレニウム化合物の分解が不十分となって所望の性能が得られない。

焼成温度が高すぎると、脱硫剤の比表面積が小さくなって、やはり所望の性能が得られない。

[0045] なお、ニッケルおよびレニウムは、複数回に分けて担体に担持してもよい。

あるいは、ニッケルおよびレニウムを担体に担持させる際、まずニッケルを担体に担持した後に、さらにレニウムを担体に担持する逐次担持の方法によってもよい。

[0046] 〔脱硫方法の説明〕

本発明の原燃料ガスＧ１（ガス）の脱硫方法は、上記で得られた脱硫剤を水素の共存下で還元処理した後、水素の共存下で原燃料ガスＧ１（ガス）に接触させて、原燃料ガスＧ１の硫黄化合物を分解除去するものである。

本実施形態においては、脱硫方法として、上記で得られた脱硫剤（製造された脱硫剤）を水素存在下で還元処理した後、水素の共存下で原燃料ガスＧ１（ガス）に接触させて、原燃料ガスＧ１の硫黄化合物を分解除去する場合を説明する。

[0047] 本発明の脱硫方法は、ガス（気体）としての原燃料ガスＧ１が、天然ガス

、液化石油ガス、およびこれらを原料とする都市ガスなどの、軽質炭化水素（Ｃ１からＣ４程度）を主成分とするガスに用いると、特に優れた性能を発揮する。

[0048] また、本発明の脱硫方法は、付臭剤として一般的に用いられているターシャリーブチルメルカプタン（ＴＢＭ）、テトラヒドロチオフェン（ＴＨＴ）、ジメチルサルファイド（ＤＭＳ）等のメルカプタン（チオール）、サルファイド（チオエーテル）などの、原燃料ガスＧ１中に含まれる有機硫黄化合物に対して優れた脱硫性能を発揮する。

[0049] 上記例示した原燃料ガスＧ１中には、このほか硫化水素、硫化カルボニル、ジスルフィド類が含まれることがあるが、本発明の脱硫剤はこれらに対しても除去能を有するので、少量であれば混入していても問題ない。

[0050] このほか、上記例示した原燃料ガスＧ１中には、製造方法によって、微量の水素、一酸化炭素、酸素、窒素、二酸化炭素や水分が含まれる場合がある。

例えば、天然ガス系都市ガスであっても、バイオガスを混合している場合は、水素、一酸化炭素、酸素、窒素、二酸化炭素が、それぞれ最大で４％、０．０５％、０．０１％、１．０％、０．５％（いずれも体積基準）程度含まれる可能性がある。

[0051] このうち、一酸化炭素および二酸化炭素は、脱硫剤上で水素と反応してメタンを生成するメタン化反応を引き起こす可能性があるので、高濃度で存在していると、一般的には好ましくない。しかし、本発明の脱硫剤のメタン化活性は、Ｎｉを主成分とする脱硫剤やＲｕを含む脱硫剤と比較すると、相対的に低いため、影響は小さい。

酸素は、脱硫剤が酸化されて脱硫性能が低下する恐れがあるため、含まれない方が良いが、０．１％程度であれば脱硫剤上で水素と反応して速やかに除去され、反応による温度上昇も小さいので問題にはならない。

液化石油ガスには、プロパンやブタンなどの飽和炭化水素に加えて、プロピレンやブタジエンなどの不飽和炭化水素が少量含まれる場合がある。また

天然ガス系都市ガスにも、熱量調整のために少量の液化石油ガスが添加されるのが普通であるため、同様に少量の不飽和炭化水素が含まれる場合がある。不飽和炭化水素は水素の共存下では、脱硫剤上で飽和炭化水素に変換されるが、重合反応により脱硫剤上に炭素を析出する懸念もある。本発明の脱硫剤は、Ｒｕを含む脱硫剤と比較すると炭素析出の活性は相対的に低く、不飽和炭化水素の影響は小さい。

[0052] 脱硫剤（製造された脱硫剤）は、原燃料ガスＧ１に接触させる前に、水素存在下での還元処理により還元する。

上記還元処理を行う場合の温度は、１５０℃から３５０℃程度である。

還元処理に用いるガスは、たとえば窒素などの不活性ガス中に１体積％から１０体積％程度の水素（水素ガス）を添加したものとする。

[0053] 還元時間は、還元処理に用いるガスの流量と水素含有率から、化学量論的に還元を達成するのに必要な時間が計算されるが、その１．５倍から３倍程度とするのが良い。

還元温度は、低すぎると還元が完結せず、高すぎると脱硫剤の焼結による性能低下を引き起こす。

還元処理に用いるガスの水素濃度（水素ガスの体積濃度）が低すぎると、還元を完結するまでに多量のガスを流す必要があり、経済的に不利となる。逆に、還元処理に用いるガスの水素濃度が高すぎると、水素と酸化状態の脱硫剤との反応による反応熱で、急激な温度上昇が起こるため好ましくない。たとえば、急激な温度上昇により、所定の還元温度を保つことが不可能になることもある。

[0054] 本発明の脱硫方法は、脱硫剤容器に脱硫剤を充填して、外部加熱などで所定の温度に脱硫剤を保ち、これに水素を添加した原燃料ガスＧ１を通じることにより行なわれる。

脱硫反応は、硫黄化合物の濃度が極端に高くない限り、大きな発熱も吸熱も生じない。

そのため、原燃料ガスＧ１、あるいは水素ガスを添加した原燃料ガスＧ１を

あらかじめ脱硫に好ましい温度に予熱しておき、脱硫剤容器自体は加熱も冷却もしない断熱状態で反応させることもできる。たとえば、原燃料ガスＧ１、あるいは水素ガスを添加した原燃料ガスＧ１を、上記還元処理を行う場合の温度である、１５０℃から３５０℃程度に予熱しておくこともできる。

[0055] 添加する水素量は、原料中に含まれている硫黄化合物の種類と量により定めればよいが、通常硫黄含有量はｐｐｍレベルの量であるため、原燃料ガスＧ１に対してモル比で０．００１以上、好ましくは０．０１から０．５程度、より好ましくは０．０１から０．２程度とする。

[0056] 水蒸気改質プロセスの前処理としての脱硫を行う場合には、水蒸気改質反応によってできた水素を一部リサイクルすることもできる。

[0057] 水蒸気改質反応によってできた水素には、一酸化炭素や二酸化炭素、水蒸気が含まれる場合があるが、原燃料ガスＧ１に対するモル比で０．０１程度を超えなければ大きな問題はない。

[0058] 〔脱硫システムの説明〕

水蒸気改質プロセスの前処理として脱硫を行う際の脱硫システムのフロー概略図（一例）を図１に示す。

図１に示す脱硫システム１００は、脱硫剤を封入した脱硫器１と、改質触媒を封入した改質器２とを有する。脱硫システム１００は、供給された原燃料ガスＧ１を脱硫し、およびさらに水蒸気改質して、水素を含有する改質燃料ガスＧ３を得る反応システムである。

[0059] 脱硫システム１００について具体的に説明を加える。

原燃料ガスＧ１が、供給路１１から脱硫器１に供給されて、脱硫剤出口ガスＧ２になる。

脱硫剤出口ガスＧ２は、脱硫器１から改質器流路１２を介して下流側に接続される改質器２に供給される。改質器流路１２には、水蒸気供給路２１が接続されて、水としての水蒸気Ｓが改質器流路１２に供給される。したがって、改質器２には、脱硫剤出口ガスＧ２と、水蒸気Ｓとが供給される。

改質器２で改質された脱硫剤出口ガスＧ２は改質燃料ガスＧ３となる。改

質燃料ガスＧ３は、改質器２の下流側に接続された改質ガス流路１３を介して、例えば燃料電池（図示せず）などの次工程へ供される。

改質燃料ガスＧ３の一部は、リサイクルガスＧ４として、改質ガス流路１３から分岐して供給路１１へ接続される返送路３１を介して脱硫器１へ返送される。

[0060] 〔実施例の説明〕

以下、実施例を示し、本発明をより詳細に説明する。

なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0061] 〔実施例１〕

担体としての市販の酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体（ズードケミー触媒社製、ＭＤＣ－７、３ｍｍタブレット、ＣｕＯ：４１質量％、ＺｎＯ：４６質量％、Al_2O_3：９質量％）７０．０３ｇに、過レニウム酸アンモニウム（Ｒｅとして０．３５２ｇ含有）、硝酸ニッケル（Ｎｉとして４．４７０ｇ含有）を溶解した５０ｇの水溶液を滴下し、３時間かけて含浸させた。

その後、加熱器としてのホットプレート上で蒸発乾固し、１１０℃に設定した乾燥器で１晩乾燥した後、焼成炉としてのマッフル炉を用いて、空気中毎分２℃の昇温速度で３００℃まで昇温し、焼成として、３００℃に１時間保持した。そして、０．５質量％のＲｅと６質量％のＮｉを含む脱硫剤Ａを得た。

[0062] 耐熱ガラス（パイレックスガラス）製反応管（内径１４ｍｍ）に、２０ｇの脱硫剤Ａを充填し、脱硫剤層を形成した。この脱硫剤層は、脱硫器１に相当する。

そして、この脱硫剤層の下端部（出口側）を２５０℃に保持するよう加熱しながら、窒素ガスに２％の水素ガス（体積基準）を混合した還元ガスを毎時６０リットル（０℃、１気圧の標準状態における体積）で流通し、４時間還元処理を行った。つまり、脱硫剤Ａを水素存在下で還元した。

[0063] 上記還元処理後、加熱条件を変更し、脱硫剤層の下端部を２００℃に維持

しながら、１３０ｐｐｍのＤＭＳと２％の水素（いずれも体積基準）を含む窒素ガスを毎時２０リットル（０℃、１気圧の標準状態における体積）で流通した。つまり、水素の共存下で脱硫剤Ａを原燃料ガスＧ１に接触させた。ここでは、実験を簡単にするために原燃料ガスＧ１の成分として、メタン等の炭化水素に代えて窒素を用いている。つまり、原燃料ガスＧ１として、窒素（炭化水素の代用ガス）に、硫黄化合物（付臭剤）としてのＤＭＳを所定量添加した還元雰囲気のモデルガスを用いている。

[0064] そして、脱硫剤出口ガスＧ２中のＤＭＳ、硫化水素およびメタン濃度を、ガスクロマトグラフ（島津製作所製ＧＣ－１４Ｂ、ＦＰＤおよびＦＩＤ検出器付き）で分析した。

脱硫剤出口ガスＧ２のＤＭＳ濃度は、当初は検出されず、７２時間後に３．４ｐｐｂ、７４時間後に４．６ｐｐｂ、７５時間後に５．２ｐｐｂとなった。

[0065] 脱硫剤出口ガスＧ２のＤＭＳ濃度が５ｐｐｂを超えるまでの時間（５ｐｐｂ破過時間）を寿命の基準とすると、この条件では７４．７時間となる。

なお、７５時間まで脱硫剤出口ガスＧ２中に硫化水素は検出されず、メタン濃度は約３００ｐｐｍでほぼ一定であった。ＤＭＳは硫化水素とメタンに分解され、硫化水素は脱硫剤に吸収されたと考えられる。

[0066] 〔実施例２〕

過レニウム酸アンモニウム中のＲｅ量をＲｅとして０．１４０ｇ含有するものに変えた他は実施例１と同様にして、０．２質量％のＲｅと６質量％のＮｉを含む脱硫剤Ｂを得た。

実施例１と同様にして脱硫性能を評価したところ、５ｐｐｂ破過時間は７１．７時間となった。

[0067] 〔実施例３〕

硝酸ニッケル中のＮｉ量をＮｉとして２．１６６ｇ含有し、さらに、過レニウム酸アンモニウム中のＲｅ量をＲｅとして０．３５１ｇ含有するものに変えた他は実施例１と同様にして、０．５質量％のＲｅと３質量％のＮｉを

含む脱硫剤Ｃを得た。

実施例１と同様にして脱硫性能を評価したところ、５ｐｐｂ破過時間は４２．０時間となった。

[0068]〔比較例１〕

実施例１で用いた酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体をそのまま脱硫剤として用いた（脱硫剤Ｄ）。

実施例１と同様にして脱硫性能を評価したところ、５ｐｐｂ破過時間は２０．０時間となった。

[0069]〔比較例２〕

Ｒｅを用いなかった他は実施例１と同様にして、６質量％のＮｉを含む脱硫剤Ｅを得た。

実施例１と同様にして脱硫性能を評価したところ、５ｐｐｂ破過時間は４１．９時間となった。

[0070]〔比較例３〕

Ｒｅを用いなかった他は実施例３と同様にして、３質量％のＮｉを含む脱硫剤Ｆを得た。

実施例１と同様にして脱硫性能を評価したところ、５ｐｐｂ破過時間は２６．６時間となった。

[0071]〔比較例４〕

Ｎｉを用いなかった他は実施例１と同様にして、０．５質量％のＲｅを含む脱硫剤Ｇを得た。

実施例１と同様にして脱硫性能を評価したところ、５ｐｐｂ破過時間は１７．８時間となった。

[0072] 実施例１から実施例３および比較例１から比較例４の結果を表１にまとめる。

０．５質量％のＲｅと６質量％のＮｉを担持した脱硫剤Ａは、５ｐｐｂ破過時間が７４．７時間、０．２質量％のＲｅと６質量％のＮｉを担持した脱硫剤Ｂでは、５ｐｐｂ破過時間が７１．７時間となり、酸化銅－酸化亜鉛－

酸化アルミニウムである脱硫剤Ｄの５ｐｐｂ破過時間である２０．０時間と比較して、顕著に長い破過時間となった。

０．５質量％のＲｅと３質量％のＮｉを担持した脱硫剤Ｃも４２．０時間の５ｐｐｂ破過時間となり、脱硫剤Ｄの５ｐｐｂ破過時間よりも顕著に長くなった。

ＲｅのみあるいはＮｉのみを担持した場合は脱硫剤Ｅから脱硫剤Ｇの結果が示す通り、５ｐｐｂ破過時間を延ばす効果は限定的である。脱硫剤Ａから脱硫剤Ｇの結果からも、本発明に従い、ＲｅおよびＮｉの両方を含む脱硫剤とすることで、脱硫性能が大幅に向上することが明らかである。

すなわち、脱硫剤Ａから脱硫剤Ｃは、２００℃程度の低い温度でも、ＤＭＳおよび硫化水素などの硫黄化合物に対して高い脱硫性能を有し、後段（脱硫器１の下流側）にスリップ（リーク）する硫黄化合物濃度を極めて低いレベルに長時間保つことができ、かつ高い脱硫容量を有し、少ない脱硫剤の使用量で長期にわたって原燃料ガスＧ１を処理（脱硫）できた。

[0073] [表1]

			５ｐｐｂ破過時間（時間）
実施例１	脱硫剤Ａ	０．５質量％Ｒｅ－６質量％Ｎｉ	７４．７
実施例２	脱硫剤Ｂ	０．２質量％Ｒｅ－６質量％Ｎｉ	７１．７
実施例３	脱硫剤Ｃ	０．５質量％Ｒｅ－３質量％Ｎｉ	４２．０
比較例１	脱硫剤Ｄ	なし	２０．０
比較例２	脱硫剤Ｅ	６質量％Ｎｉ	４１．９
比較例３	脱硫剤Ｆ	３質量％Ｎｉ	２６．６
比較例４	脱硫剤Ｇ	０．５質量％Ｒｅ	１７．８

[0074] 〔実施例４〕

〔都市ガスの脱硫試験〕

担体として酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム混合物成型体２００．０８ｇを用い、過レニウム酸アンモニウム（Ｒｅとして１．０１ｇ含有）及び硝酸ニッケル（Ｎｉとして１２．７７ｇ含有）を溶解した水溶液を用いた他

は実施例１と同様にして、０．５質量％のＲｅと６質量％のＮｉを含む脱硫剤Ｈを得た。

ステンレス製反応管（内径２６ｍｍ）に脱硫剤Ｈを６６ｃｃ（９７．４ｇ）充填した。脱硫剤Ｈが充填されたステンレス製反応管が、脱硫器１に相当する。

そして、２５０℃に保持した恒温器の中に反応管全体を入れ、窒素ガスに２％の水素（体積基準）を混合した還元ガスを毎時３００リットル（０℃、１気圧の標準状態における体積）で流通し、５時間還元処理を行った。

還元処理後、恒温器の温度を２００℃に降温し、２％の水素（体積基準）を混合した１３Ａ都市ガスを原燃料ガスＧ１として毎時３３０リットル（０℃、１気圧の標準状態における体積）で流通した。なお、この原燃料ガスＧ１としての１３Ａ都市ガスは、付臭剤（硫黄化合物）として、ＤＭＳを約３．１ｐｐｍ、ＴＢＭを約２．４ｐｐｍ含有している。

そして、脱硫剤出口ガスＧ２中のＤＭＳ、ＴＢＭおよび硫化水素濃度をガスクロマトグラフ（ＧＣ－１４Ｂ、ＦＰＤ検出器付き）で分析した。

脱硫剤出口ガスＧ２からは３００時間が経過しても、ＤＭＳ、ＴＢＭ及び硫化水素はいずれも検出されなかった。

[0075] 〔比較例５〕

Ｒｅを用いなかった他は実施例４と同様にして、６質量％のＮｉを含む脱硫剤Ｉを得た。　実施例４と同様にして脱硫性能を評価したところ、脱硫剤出口ガスＧ２のＤＭＳ濃度は、当初は検出されず、２２８．３時間後に５．４ｐｐｂ、２３７．７時間後に５．６ｐｐｂとなった。

[0076] 実施例４および比較例５の結果を表２にまとめる。

６質量％のＮｉのみを担持した脱硫剤ＩにおいてＤＭＳの破過時間が２２８．３時間であるのに対して、０．５質量％のＲｅと６質量％のＮｉを担持した脱硫剤Ｈで３００時間経過してもＤＭＳ、ＴＢＭ及び硫化水素はいずれも検出されなかった。この結果から、ＲｅおよびＮｉの両方を含む脱硫剤は炭化水素を主成分とするガスの脱硫においても高い性能を発揮することが明

らかとなった。

すなわち、脱硫剤Ｈは、２００℃程度の低い温度でも、ＤＭＳ、ＴＢＭおよび硫化水素などの硫黄化合物に対して高い脱硫性能を有し、後段にスリップする硫黄化合物濃度を極めて低いレベルに長時間保つことができ、かつ高い脱硫容量を有し、少ない脱硫剤の使用量で長期にわたって原燃料ガスＧ１を処理（脱硫）できた。

[0077] [表2]

			破過時間（時間）
実施例４	脱硫剤Ｈ	０．５質量％Ｒｅ－６質量％Ｎｉ	３００時間検出なし
比較例５	脱硫剤Ｉ	６質量％Ｎｉ	２２８．３

[0078] ［別実施形態］

（１）上記実施形態では、脱硫システム１００は、改質器２の上流側に脱硫器１を設ける場合（つまり、脱硫器１の下流側に改質器２がある場合）を例示した。

しかしながら、脱硫システム１００は、改質器２と必ず組み合わせて用いるものでは無く、その他の反応器などのプロセス装置と組み合わせて利用することができる。

[0079] （２）上記実施形態では、ガスが、窒素を主成分とする場合、および、原燃料ガスＧ１である場合を例示した。しかし、本発明の脱硫剤および脱硫方法は、ガスがその他の成分を含む場合にも、ガスが水素を含み、還元雰囲気下でガスを脱硫剤に接触させることができれば、その脱硫性能を発揮する。

[0080] （３）上記実施形態では、製造された脱硫剤の銅が酸化銅であり、当該製造された脱硫剤を脱硫反応に供する前に、還元処理してから脱硫に使用する脱硫方法を例示した。しかし、当該製造された脱硫剤の銅が金属銅である場合、還元処理を含まなくてもよい。

同様に、上記実施形態では、製造された脱硫剤のニッケル成分が酸化物であり、当該製造された脱硫剤を脱硫反応に供する前に、還元処理してから脱硫に使用する脱硫方法を例示した。しかし、当該製造された脱硫剤のニッケ

ル成分が主に金属ニッケルである場合、還元処理を含まなくてもよい。

また、上記実施形態では、製造された脱硫剤のレニウム成分が酸化物であり、当該製造された脱硫剤を脱硫反応に供する前に、還元処理してから脱硫に使用する脱硫方法を例示した。しかし、当該製造された脱硫剤のレニウム成分が主に金属レニウムである場合、還元処理を含まなくてもよい。

[0081] なお、上記実施形態（別実施形態を含む、以下同じ）で開示される構成は、矛盾が生じない限り、他の実施形態で開示される構成と組み合わせて適用することが可能であり、また、本明細書において開示された実施形態は例示であって、本発明の実施形態はこれに限定されず、本発明の目的を逸脱しない範囲内で適宜改変することが可能である。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明は、たとえば燃料電池の燃料ガスの改質器に供する、原燃料ガスの脱硫剤および脱硫方法に適用できる。

符号の説明

[0083]

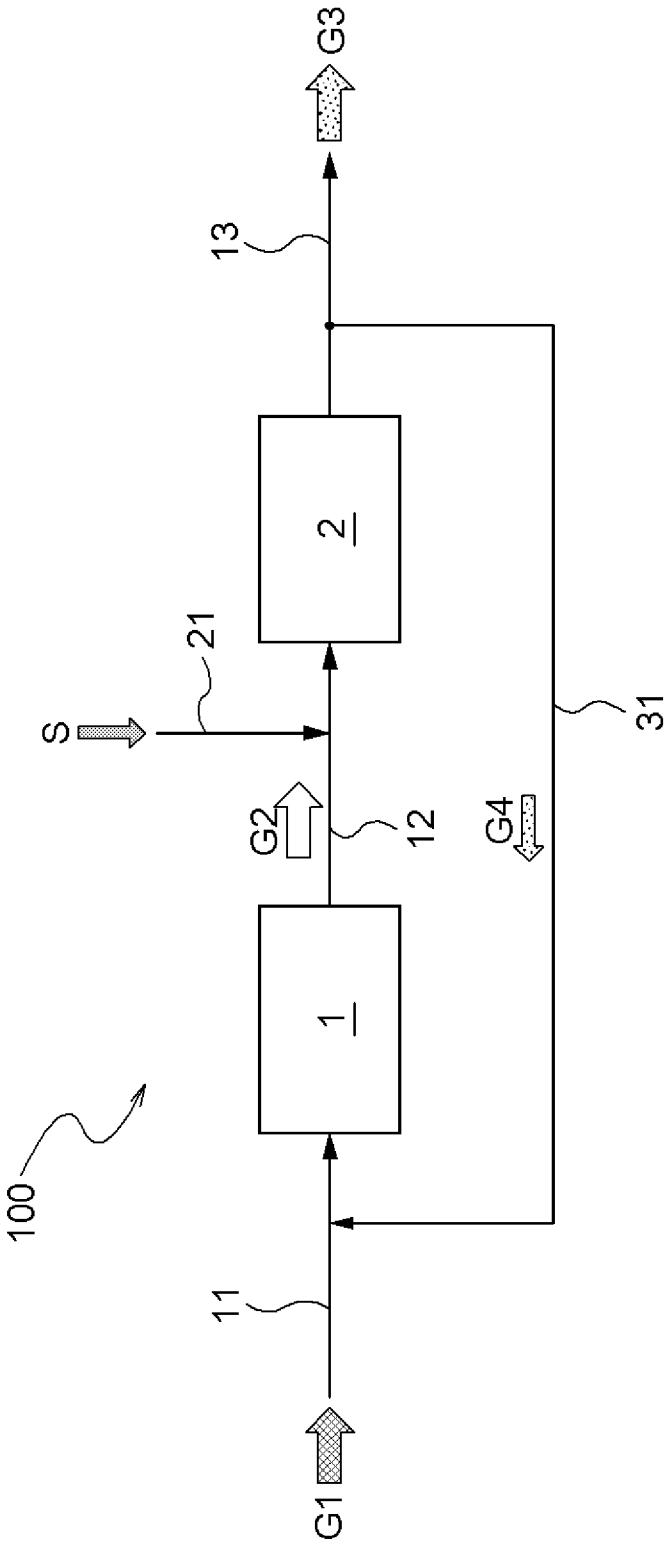
１	脱硫器
２	改質器
１１	供給路
１２	改質器流路
１３	改質ガス流路
２１	水蒸気供給路
３１	返送路
Ｇ１	原燃料ガス
Ｇ２	脱硫剤出口ガス
Ｇ３	改質燃料ガス
Ｇ４	リサイクルガス
Ｓ	水蒸気
１００	脱硫システム

請求の範囲

[請求項1] 酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび銅を含み、さらに１．０質量％から１０質量％のニッケルおよび０．１質量％から１．０質量％のレニウムを含んでなる、ガスの脱硫剤。

[請求項2] 酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび銅を含み、さらに１．０質量％から１０質量％のニッケルおよび０．１質量％から１．０質量％のレニウムを含んでなる脱硫剤を、水素の共存下でガスに接触させて、前記ガス中の硫黄化合物を分解除去することを特徴とする、ガスの脱硫方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/001285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J 23/889(2006.01)i; B01J 20/06(2006.01)i
FI: B01J23/889 M; B01J20/06 C
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)
B01J21/00-38/74; B01J20/00-20/28,20/30-20/34;C01B3/00-3/58;C10L3/10;H01M8/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus (STN); JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-335101 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 07.12.1999 (1999-12-07) claims 10, 11, examples 3, 4	1, 2
A	JP 11-61154 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 05.03.1999 (1999-03-05) claims 4, 5, examples 2, 4, 6	1, 2
A	ESCALONA, N., et al., "Promotion of Re/Al203 and Re/C catalysts by Ni sulfide in the HDS and HDN of gas oil: Effects of Ni loading and support, Applied Catalysis. A", General, 2007, vol. 319, pp. 218-229, <DOI: 10.1016/j.apcata.2006.12.007> in particular, abstract, 2.1., 3.5., table 1, fig. 10, 11	1, 2
A	WO 2018/216555 A1 (OSAKA GAS CO., LTD.) 29.11.2018 (2018-11-29) claims 1, 2	1, 2
A	JP 2001-506914 A (INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE) 29.05.2001 (2001-05-29) examples 3-5, table 2	1, 2

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06 March 2020 (06.03.2020)	24 March 2020 (24.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/001285

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 7-163884 A (SEKIYU SANGYO KASSEIKA CENTER) 27.06.1995 (1995-06-27) claim 1, example 1	1, 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/001285

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 11-33501 A	07 Dec. 1999	(Family: none)	
JP 11-61154 A	05 Mar. 1999	US 2009/0071876 A1 paragraphs [0021]-[0022], examples 2, 4, 6 WO 2000/048733 A1 EP 1192981 A1	
WO 2018/216555 A1	29 Nov. 2018	(Family: none)	
JP 2001-506914 A	29 May 2001	US 7005059 B1 examples 3-5, table 2 WO 1998/019791 A1 EP 946294 A1 KR 10-2000-0053084 A	
JP 7-163884 A	27 Jun. 1995	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/001285

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 23/889(2006.01)i; B01J 20/06(2006.01)i
FI: B01J23/889 M; B01J20/06 C

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（ＩＰＣ））

B01J21/00-38/74; B01J20/00-20/28,20/30-20/34;C01B3/00-3/58;C10L3/10;H01M8/06

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

CAplus (STN); JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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 11-335101 A (大阪瓦斯株式会社) 07.12.1999 (1999-12-07) 請求項10,11,実施例3,4	1,2
A	JP 11-61154 A (大阪瓦斯株式会社) 05.03.1999 (1999-03-05) 請求項4,5,実施例2,4,6	1,2
A	ESCALONA, N., et al., Promotion of Re/Al2O3 and Re/C catalysts by Ni sulfide in the HDS and HDN of gas oil: Effects of Ni loading and support, Applied Catalysis. A, General, 2007, vol.319, pp.218-229, <DOI:10.1016/j.apcata.2006.12.007> 特に、Abstract, 2.1., 3.5., Table 1, Figs.10,11	1,2
A	WO 2018/216555 A1 (大阪瓦斯株式会社) 29.11.2018 (2018-11-29) 請求項1,2	1,2
A	JP 2001-506914 A (アンスティテュ フランセ デュ ペトロール) 29.05.2001 (2001-05-29) 実施例3-5,表2	1,2
A	JP 7-163884 A (財団法人石油産業活性化センター) 27.06.1995 (1995-06-27) 請求項1,実施例1	1,2

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
06.03.2020	24.03.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
安齋　美佐子 4G 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/001285

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-335101 A	07.12.1999	（ファミリーなし）	
JP 11-61154 A	05.03.1999	US 2009/0071876 A1 [0021]-[0022],Examples 2,4,6 WO 2000/048733 A1 EP 1192981 A1	
WO 2018/216555 A1	29.11.2018	（ファミリーなし）	
JP 2001-506914 A	29.05.2001	US 7005059 B1 Examples 3-5,Table 2 WO 1998/019791 A1 EP 946294 A1 KR 10-2000-0053084 A	
JP 7-163884 A	27.06.1995	（ファミリーなし）	