

(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
2021年1月14日(14.01.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/005693 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 20/10 (2006.01) *B01J 20/34* (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *C07C 7/12* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *C10G 25/05* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/027033

(22) 国際出願日: 2019年7月8日(08.07.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社ジェーエフシーテック(JFC
TECH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2310824 神奈川県
横浜市中区本牧三之谷 3-2-2 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: ラーマンルー ベヘナム(RAHMANLOO
Behnam); 〒2310824 神奈川県横浜市中区本
牧三之谷 3-2-2 株式会社ジェーエフシ
ーテック内 Kanagawa (JP). アラキ メイサン

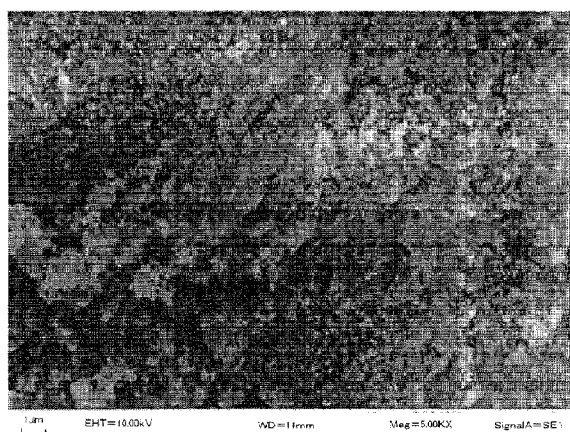
(ARAKI Meysam); 〒2310824 神奈川県横浜市
中区本牧三之谷 3-2-2 株式会社ジェー
エフシーテック内 Kanagawa (JP). ナイミ ア
レン(NAEIMI Alen); 〒2310824 神奈川県横浜
市中区本牧三之谷 3-2-2 株式会社ジェー
エフシーテック内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 荒井 滋人, 外 (ARAI, Shigeto et al.);
〒2310005 神奈川県横浜市中区本町 1-
7 東ビル4階 Kanagawa (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,

(54) Title: ADSORPTION AGENT THAT REMOVES SULFUR COMPOUNDS FROM HYDROCARBON FUEL, ADSORPTION AGENT PRODUCTION METHOD, ADSORPTION AGENT PRODUCTION DEVICE, AND SULFUR COMPOUND REMOVAL METHOD AND REMOVAL DEVICE

(54) 発明の名称: 炭化水素燃料から硫黄化合物を除去する吸着剤、吸着剤の製造方法、吸着剤の製造装置、硫黄化合物の除去方法および除去装置



(57) Abstract: Provided is an absorption agent that uses a nanoparticle adsorption agent having a special functional porous silica base, removes undesirable sulfur hydrocarbon compounds, and is used at room temperature and ambient pressure. This adsorption agent is manufactured using a variety of zeolites and silicate compounds that use co-precipitation and surface porosity organic modifiers, have high porosity, and have sulfur compound-removing adsorption performance. In order to achieve unique surface modification, a catalyst has the capacity to destroy mercaptan and thiol bonds, convert same to an oxide, and adsorb residual sulfur compounds from the surface.

[続葉有]



WO 2021/005693 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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))

(57) 要約: 特別な機能性多孔質シリカベースのナノ粒子吸収剤を使用して、室温および周囲圧力で実施される望ましくない硫黄炭化水素化合物を除去する吸着剤を提供する。吸着剤は、共沈法および表面多孔性有機改質剤を使用して、高い多孔度および硫黄化合物を除去する吸着能力を有する様々なゼオライトおよびシリケート化合物により製造される。独自の表面改質のために、触媒はメルカプタンおよびチオール結合を破壊し、それらを酸化物に変換し、表面から残留する硫黄化合物を吸収する能力を有する。

明 細 書

発明の名称：

炭化水素燃料から硫黄化合物を除去する吸着剤、吸着剤の製造方法、吸着剤の製造装置、硫黄化合物の除去方法および除去装置

技術分野

[0001] 本発明は、石油および石油化学燃料中で吸着剤として使用する合成した機能性多孔質シリカベースによる硫黄を極度に除去する新規な技術に関する。

背景技術

[0002] 長年、ディーゼル、ガソリン、灯油などの炭化水素系燃料に硫黄を含む化合物が存在することによる環境汚染の懸念が高まっているため、脱硫技術の調査が拡大している。燃料中の高レベルの硫黄は、硫黄含有化合物の燃焼からの SO_x の生成のために望ましくない。 SO_x は酸性雨を形成し、建物への広範な損害をもたらす、生態系の微妙なバランスを乱す。さらに、燃料中の硫黄化合物は、自動車の触媒コンバータに使用される貴金属触媒を害し、燃料が不完全燃焼する原因となり、不完全燃焼した炭化水素、一酸化炭素、自動車排ガス中の窒素酸化物が排出され、これらは産業スモッグの先駆けとなる。

[0003] ガソリン等の炭化水素燃料から硫黄化合物を除去する触媒吸着剤が提案されている。触媒吸着剤は、表面的吸収プロセスまたは酸化および吸収によって炭化水素燃料から硫黄を除去する。広い範囲の吸着剤ベースが世界中で利用可能である。特許文献1、2にはアルミナ塩基、酸化銅、酸化亜鉛及びマンガンについて記載されている。

[0004] 石油化合物から硫黄を吸着させるために、鉄および亜鉛のような石油化合物が、特許文献3に開示の発明と同様の技術で適用されている。

[0005] モレキュラーシーブ構造の適用は、主に、特許文献4で検討されている近年における高い吸収効率を有するゼオライト系に焦点を当てた。

[0006] 特許文献5には、炭化水素流から硫黄化合物を除去するためにニッケル (N

i) またはモリブデン (Mo) を含有するゼオライトXおよびYを使用できることが開示されている。典型的な吸着プロセスでは、脱着サイクルを使用することによって、混入物が供給材料から吸着され、次いで吸着剤から分離される (特許文献6～8)。

[0007] 3 A、4 A及び5 Aの強吸湿剤としてのゼオライト粉末及び分子吸着に適したゼオライト13Xは、研究室で非常に消費されたゼオライトの1つである。IUPAC分類によれば、多孔質材料は、孔径 (Pore size: Å) に基づいて3つのカテゴリ (type) に分けられる。孔径<20 Åでは微細孔 (Micropore) タイプ、20 Å>孔径>500 Åではメソ細孔 (Mesopore)、孔径>500 Åではマクロポア (Macropore) である。

[0008] 特許文献9では、高シリカゼオライトを用いてナフサ流から硫黄を除去する。ナフサ流の通過とシリカのパーセンテージが異なる多孔質ゼオライト系触媒を用いることにより、硫黄の量を減らしている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1: 米国特許第5302470号明細書
特許文献2: 米国特許第5800798号明細書
特許文献3: 米国特許第5928980号明細書
特許文献4: 米国特許第6083379号明細書
特許文献5: 米国特許第5807475号明細書
特許文献6: 米国特許第5047221号明細書
特許文献7: 米国特許第4123230号明細書
特許文献8: 米国特許第3595778号明細書
特許文献9: 米国特許公開第2002/0084223号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、このような従来の触媒吸着剤をさらに発展させ、室温および周

囲圧力（大気圧）で炭化水素燃料中の硫黄化合物を除去できる吸着剤、簡単に吸着剤を製造できる吸着剤の製造方法、製造装置、この吸着剤を使用して炭化水素燃料中の硫黄化合物を室温および周囲圧力（大気圧）で除去する除去方法および除去装置を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明では、共沈法によって異なる孔径分布を有する多孔質ナノシリカ吸着剤を使用することによって合成された新スーパー吸着剤を形成した。多孔性および官能基の形成に使用される表面改質剤は、石油化合物から硫黄を吸着するために使用される。これらの新スーパー吸着剤は、ナフサ、ガソリン、ガソリンなどを含むスルホン系石油化合物のカテゴリーを吸着することができる。これらの吸着剤は一段階で合成され、高度な装置は必要としない。本発明において、多孔質シリカベースの吸着特性および吸着剤表面上の脆弱な硫黄官能基の存在は、周囲温度で石油化合物から硫黄化合物を除去するために同時に使用される。
- [0012] すなわち、本発明の吸着剤は、共沈法および表面多孔性有機改質剤を使用して、高い多孔度および硫黄化合物を除去する吸収能力を有する様々なゼオライトおよびシリケート化合物により製造される。詳しくは、独自の表面改質のために、シリカを含む多孔質材料の表面が官能化されて触媒が形成され、ナフサ、ディーゼル燃料、ガソリン、ジェット燃料油および石炭液（凝縮液）および硫黄を含有する類似の石油製品からなる液体炭化水素燃料を被処理液体燃料とする。
- [0013] 吸着剤は、触媒により、液体炭化水素燃料中のメルカプタンおよびチオール結合を破壊し、それらを酸化物に変換し、表面から残留する硫黄化合物を吸着する能力を有する。燃料中にチオールおよびメルカプタン官能基が存在することにより、燃料濃度および密度に依存して、それらを表面上に吸着させるのに適したシリカベース化合物の吸着剤が製造される。酸化物の形で燃料硫黄化合物を放出し、触媒によって残留化合物を多孔質シリカベースのナノ吸着剤ベースで吸着させることは、硫黄化合物によって引き起こされる好

ましくない臭気を著しく減少させる。

[0014] これらの吸着剤は、周囲温度および標準圧力（大気圧）でチオフェンおよびチオールのような炭化水素燃料中に見出される化合物からの硫黄原子を吸着することができる。それらは簡単な方法で容易に添加しそして炭化水素燃料から分離することができる。炭化水素燃料中の硫黄の減少レベルは、硫黄の濃度および吸着剤の量に依存するが（構造中により多くのシリカを有すれば多くの吸着能力を有する）、燃料の化学的性質および流動学的性質は異なる。

[0015] 工業的規模で吸着剤（触媒）を合成するには、図1を参照すると、主タンク（反応容器11）への液体注入能力を有するマルチフィーダータンク（第1フィーダ14、第2フィーダ15）が必要である。主タンクには、その羽根を螺旋状または円盤状にすることができる攪拌機（操作速度：100～700 rpm）16が装備されている。

[0016] 合成中に触媒が凝集するのを防ぐために高い乱流を発生させることは重要なパラメータと見なされている。表面改質剤は、図1を参照すると、水と混合した後に系（給水管13）に添加され、そして合成プロセスは、合成リザーバー（主タンク）中の充填レベルに従って行われる。第2タンク中の試料の洗浄および乾燥処理の後に、多孔質シリカの表面を官能化するために、第2の表面改質剤（過酸化水素、CTAB、M2P（ $C_6H_{16}O_{12}P_{12}$ ）、MP（ $C_{24}N_4O_{15}H_{54}$ ）、硫酸、尿素、チオ尿素、メルカプトプロピオン酸および3-エタノールアミン等）を用いた含浸が続く。次の段階で、サンプルは乾燥機に移される。生じた蒸気は、大気汚染を防ぐために水中埋設または再蒸留によって集められる。適用された吸着剤の乾燥は最も重要な問題の一つであるので、炭化水素燃料中で予熱された吸着剤を使用することが推奨される。

[0017] 予熱温度は60℃から250℃の範囲で、これはこの段階での周囲湿度に依存する。吸着剤を燃料に添加した後、混合器を使用してさらに混合し、吸着プロセス期間を短縮する。この混合器は、連続サイクルまたは回転ミキサ

ーとして使用できる。炭化水素燃料からの硫黄の吸着プロセスの後に、燃料からの吸着剤の分離が続く。この目的のために、2つの分離方法が実施される。

[0018] 図2に示す第1の分離方法では、時間とともに自重のために吸着剤がタンク31の底に沈殿し、そして燃料がその上に置かれる。この場合、ポンプ32は容易に燃料を分離できる。この第1の分離方法では、吸着剤は濾過することによって燃料から分離され、リサイクルまたは埋設段階に移される。次いで、吸着工程が完了した後、吸着段階の後に、吸着剤はアセトンまたはクエン酸、硝酸、ギ酸、塩酸、硫酸および過酸化水素またはさらにはアミンと一緒に還元工程によって再び作動サイクルに戻る。トリエタノールアミンのような化合物は、1対2および1対1の比である。再還元後、吸着剤の初期効率は達成されないだろう。

[0019] 第二の分離方法では、硫黄含有燃料を前記吸着剤から製造された多孔質フィルター（吸着スクリーンと称す）上にポンプ輸送しそして圧力ポンプを通過させる。この場合、吸着スクリーンは固定され、燃料はこれらのセラミック官能化フィルター間を移動して硫黄を分離する。一定期間が過ぎると、これらのフィルターは交換されて前のプロセスで再利用される。

[0020] 本発明では、共沈法により多孔質ナノシリカ触媒吸着剤を製造した。過酸化水素、CTAB、M2P、MP、硫酸、尿素、チオ尿素、メルカプトプロピオン酸および3-エタノールアミンのような表面改質剤を使用することによって、改質された表面は官能化して触媒となり、硫黄化合物官能化して炭化水素燃料から硫酸化合物を吸着除去した。前記官能基は、硫黄化合物を除去する対象の炭化水素燃料の種類に基づいて選択することにより、触媒の吸着効率を高めることができる。

[0021] この製品（吸着剤）の製造には、安価な材料と市販のシリカ前駆体を使用した。多孔質ナノシリカのシリカベース上の官能基は、吸着能力を向上させるために、酸性および酸化性およびアミノ溶液を使用することによって形成した。得られた吸着剤は炭化水素燃料から硫黄化合物を吸着することができる。

る。

[0022] 硫黄含有の炭化水素燃料からの最高レベルの硫黄吸着は、意図した触媒に対する吸着剤 1 リットル当たり（1 リットルの容器満杯に吸着材を充填した際に）、約 79～100 mg であった。この触媒は周囲温度および大気圧で機能することができた。

[0023] 吸着剤は、工業用混合器およびミキサーを使用することによって炭化水素燃料に効果的に混合される。硫黄吸着のプロセスが 60～90 分以内に完了したとき、触媒（吸着剤）はタンクの底で濾過し、かつ堆積させることによって炭化水素燃料から容易に分離された（図 2 参照）。

[0024] 本発明による他の吸着剤は、硫黄化合物を酸化させる酸性表面を有するゼオライトナノ粒子を提供する。この酸性表面の有する特性は、特定の過酸化水素と様々な酸比を用いたナノ粒子の表面官能化によってなされた。表面の酸性度は、調製方法、脱水温度、構造および Si/Al 比に依存する。イオン移動法によるブレンステッドサイト（酸点）を形成するために、ナトリウムカチオンはしばしばアンモニウムカチオンで置き換えられる。続いて焼成により、ゼオライトからアンモニウムガスが抽出され、プロトンが残ってブレンステッド酸点（Bronsted-acid sites）に変換される。これらのブレンステッド酸点は不安定であり、550℃より高い温度で脱水すると一時的なブレンステッド酸点に変換される。

[0025] 本発明による吸着剤は、ゼオライト X 型、Y 型、および $(Me)_xSiO_y$ 化合物のような全てのメソポーラスケイ酸塩およびアルミン酸塩ベースの吸着剤を網羅する。これらの吸着剤の触媒である表面は、鉄、銀、モリブデン、ニッケルおよび銅などの活性金属を吸着することができる。

[0026] この明細書において、吸着剤を触媒と称する場合があります、両者を併記する場合もある。また、表面改質剤を界面活性剤と称する場合があります、両者を併記する場合もある。

発明の効果

[0027] 本発明の効果は以下の通りである。

1. 酸の洗浄方法および酸化触媒（ODS）およびモレキュラーシーブ吸着剤、例えばゼオライトを使用することに比べて、製造コストはそれほど高くはない。
2. 輸出目的での大量生産の可能性がある。
3. 吸着剤の製造工程中に過度の時間を費やし、高温をかける必要がない。
4. タンクの製造、合成、運転に複雑で高価な装置を使用する必要がない。
5. モレキュラーシーブ触媒の酸化および周囲圧力で吸着する能力とは異なり、吸着プロセス中に加熱の必要がない。
6. 酸洗浄や、過酸化水素、ギ酸などの酸化性物質を吸着工程に使用する必要がない。
7. 固定された状況で吸着剤として使用されるか、燃料と混合されるかの能力を有する。
8. 燃料の化学的性質を再精製または変更する必要はない。
9. 国際規格によれば、非常に低レベルの硫黄を有する石油化合物を製造することが可能である。
10. 石油化合物からの硫黄の吸着プロセスに水酸化ナトリウムと苛性ソーダを使用する必要がない。
11. プロセスで再利用するために吸着剤を復元する。
12. 鉛や鉄などの燃料から重金属元素を吸着する能力を有する。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1]本発明による吸着剤の製造装置の実施形態を示すブロック図。
- [図2]本発明による吸着剤と炭化水素燃料を混合して除去する除去装置としての混合装置の実施形態を示すブロック図。
- [図3]シリカ合成吸着剤ベースのフーリエスペクトル図。
- [図4]非晶質相における合成吸着剤ベースのX線回折パターン図。
- [図5]吸着剤の走査型電子顕微鏡（SEM）写真。
- [図6]銀イオンを含浸したゼオライトナノ粒子の形態の走査型電子顕微鏡（SEM）写真。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明を実施形態に基づいて説明する。

図1は吸着剤の製造装置の実施形態を示す概略構成のブロック図である。

[0030] 図1において、製造装置10は、反応容器11に対し、貯水タンク12内の水、例えば脱イオン水が給水管13を介して供給される。第1フィーダ14はシリカを含む多孔質材料、例えば多孔質ナノシリカを収容し、第2フィーダ15に表面改質剤を収容する。第1フィーダ14と第2フィーダ15はそれぞれ供給管14a、15bが給水管13に接続される。イオン水が給水された反応容器11には、先ず、第1フィーダ14から供給管14aから給水管13を介してシリカを所定量供給して混合し、反応容器11内に充填された水とシリカを攪拌機16で攪拌する。

[0031] 次いで、第2フィーダ15は供給管15bを介して給水管13を介して反応容器11に表面改質剤を供給し、混合して攪拌する。反応容器11内の攪拌混合された溶液内で吸着剤の合成が行われ、表面が官能化される。合成された吸着剤は、送液ポンプ17により給液管18を介して乾燥機19に移動する。送液ポンプ17と乾燥機19との間に、乾燥機19への送液を許容するが逆流を阻止する一方向弁20が配置される。乾燥機19は、バイパス管21により溶液を乾燥機19に対して循環可能とする。乾燥された吸着剤を貯蔵タンク22に移動する。なお、酸を収容するフィーダ（不図示）を設け、不図示の供給管を例えば給水管13に接続し、反応容器11に酸を加えるようにしても良い。

[0032] 図2は炭化水素燃料吸着材と炭化水素燃料を混合し、硫黄化合物を除去する除去装置の実施形態を示すブロック図である。

[0033] 除去装置である混合装置30は、炭化水素燃料が収容される燃料タンク31と、混合ポンプ32と、吸着剤を収容する吸着剤フィーダ33を有する。混合ポンプ32を最下段位置に配置し、最上段位置に吸着剤フィーダ33を配置し、中段位置に燃料タンク31を配置する。燃料タンク31の下部と混合ポンプ32とを第1パイプ34により接続し、混合ポンプ32と吸着剤フ

ィーダ３３とを第２パイプ３５により接続し、燃料タンク３１と吸着剤フィーダ３３を第３パイプ３６で接続し、循環経路を構成する。

[0034] 混合ポンプ３２を起動し、炭化水素燃料及び吸着剤を前記循環経路内で循環すると、吸着剤と炭化水素燃料が混合し、吸着剤を構成する多孔質シリカの表面に形成された触媒により炭化水素燃料中の硫黄化合物が酸化物に変換し、残留する硫黄化合物を吸着する。

[0035] 次に、吸着剤の製造方法を説明する。

(Ａ) 共沈法による多孔質ナノシリカ吸着剤の合成方法

この合成方法では、一連の技術的および科学的成果が、炭化水素燃料から硫黄（硫黄化合物）を吸着する能力を有する吸着剤の合成に至った。

[0036] この場合、ＴＥＯＳ（テトラエチルオルトシリケート（オルトケイ酸テトラエチル）：tetraethyl orthosilicate）、ポリ（ジメチルシロキサン：（poly（dimethyl siloxane）））、ケイ酸ナトリウム（Sodium silicate）またはミネラルシリカ（mineral silica）を用いて行われる多孔質シリカを形成するための初期材料として、非晶質シリカ前駆体が使用される。

[0037] ミネラルシリカを使用する場合は、最初にシリカを８０℃の塩酸で１日以上洗浄した後、１モルのＮａＯＨ溶液を用いて６０℃以上８０℃以下の温度範囲で約１～５時間の表面清浄化処理を行う。

[0038] 従来の方法では、フッ化ナトリウムやフッ化リチウムなどのフッ化物化合物を使用して、シリカベース上に細孔を形成することができる。この方法を用いる利点は、合成の低コストとシリカ土壌資源の使用であるが、予想外の金属カチオン不純物を含む得られたシリカが複雑なプロセスで合成されたと考えられるべきである。この方法では、水酸化ナトリウム溶液およびフローラ（Flora）の組み合わせを用いてタイプおよび気孔率を制御することは不可能であり、吸着効率は非常に低かった。

[0039] 本発明では、テトラエチルオルトシリケート（ＴＥＯＳ）およびケイ酸ナトリウムのような他のシリカ前駆体を、上記従来の欠点を解消するために適用することができる。テトラエチルオルトシリケート（ＴＥＯＳ）溶液は最

大生産効率を有する。1 kgのTEOSの中から1 kgの高純度のシリカをナノスケールで製造することが可能である。TEOSから製造されたシリカ中の気孔の形成は、この組み合わせの用語によればはるかに容易で操作上可能である。

[0040] 本発明方法において、多孔質の吸着剤ベースを合成するための材料品質と多孔度の同時制御を達成するために、大量生産においてケイ酸ナトリウムを使用することによって行われる。この溶液において、 SiO_x 対 NaO の比は、15～40%の割合で変化する。最も高い割合の SiO_x を有する前駆体を用いることは、シリカの合成にとってより有効である。

[0041] 合成プロセスは、非酸性金属タンク（ステンレス鋼L316）またはプラスチックタンクに、シリカ源と異なる酸との非化学量論比で添加することによって実施した。望ましい量の気孔率および粒子サイズを達成するために、異なる値の脱イオン水およびシリカ源を1:1, 1:2～1:8の比でタンクに添加し、300～1200 rpmの速度範囲で攪拌し、混合した。500 rpmがミキシングに最適なスピードで、15分後、一次改質剤を上記の達成された溶液に添加した。

[0042] これらの信頼できる表面改質剤（confidants' modifiers）は、要件（鉱物または高分子タイプ）によって異なる場合がある。臭化セチルトリメチルアンモニウムや臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（CTAB）、ドーマンニトールー1, 6-ニリン酸（M2P）、MP、尿素、チオ尿素、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）およびヘキサメタリン酸ナトリウム（SHMP）が最も重要な改質剤の中で最も一般的である。メルカプトプロピオン酸および3-エタノールアミンも補充剤として適用することができる。

[0043] シリカ上に形成された細孔のおおよその数は、2.0～10重量%の範囲の様々な値の改質剤を用いていくつかの試験を実施することによって決定された。場合によっては、両方の尿素改質剤を他のものと一緒に使用して、粒径、多孔度を制御し、さらに消費される水の量を減らすこともできる。この場合に使用される尿素有量は、原料ベースの0.2～5重量%の間で変動し

得るが、最良の百分率は約2～3重量%である。異なる重量比が1から10パーセントの範囲のペンタノールおよびプロパノールを使用して、ナノ粒子の特性およびサイズを改善および制御した。

[0044] 図3は、シリカ合成吸着剤ベースのフーリエスペクトル図で、吸収帯は、 Si-O-Si (1099 cm^{-1})、 Si-OH (908 cm^{-1}) の非対称振動、および Si-O-Si (800 cm^{-1}) の対称振動から生じる。試料中の吸着水 (H-OH 、伸縮振動)、残留分子間水 (H-OH 屈曲振動 (bending vibration))、水分 (H-OH 屈曲振動 (bending vibration)) は、 $3500\sim3400$ および 1600 (cm^{-1}) の振動に帰属する。

[0045] 図4は、非晶質相における合成吸着剤ベースのX線回折パターン図、図5はナノシリカベース触媒の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

[0046] シリカの凝縮相を溶解し、沈殿させ、溶液のpHを種々の重量比の塩酸または酢酸を用いて酸性に調整した。酸の添加および酸性度は、製造されるシリカ粒子の量に直接関連する。最高の効率および粒径は、塩素 (HCl) および少量の硝酸に起因し、シリカ前駆体については1/2対1の比に起因した。最良の結果は1-1の比率で生じた。この段階での塩素の存在は、硫黄化合物を吸着するのに役立った。得られた吸着剤を3～5回洗浄し、約 $80\sim120^\circ\text{C}$ の温度で乾燥させた。これにより、炭化水素燃料から硫黄を吸着する能力を有する。アルカリ性媒体を使用してシリカ沈殿物を生成することもできるが、それは高効率ではない。

[0047] シリケートベース合成のタイプに基づいて、表面改質剤のタイプを調べた。最良の沈殿条件は、塩酸と2～4重量%の硝酸を用いる。溶液のpHは約2～5に調整する必要がある。シリカの沈殿終了後、余分な水で繰り返し洗浄し、pHを約6～8に調整した。この合成方法を全ての表面改質剤について行った。この触媒の製法および製造設備を図1に示す。

[0048] 一方、多孔質ナノシリカ等のシリカを含む多孔質材料が表面有機金属界面活性剤 (有機金属界面活性剤または両性界面活性剤) を含む合成多孔質材料とすることにより、表面改質剤を加える合成プロセスを不要とし、表面に前

記触媒が予め形成される。この合成多孔質材料は、メチル基、アミノ基およびスルホン基およびカルボキシル基のいずれかの官能化材料を含む有機変性シリカを含む。

実施例

[0049] 実施例 1

上記の製造方法に基づいて、原料ベースで2～15wt%の表面改質剤である臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（CTAB）を有する定常状態シリカを合成した。上記の製造方法から得られた吸着剤を、100mgの硫黄を含有する100ccの燃料を用いて周囲温度で硫黄（S）の吸着試験を行った。試験結果を表1に示す。

[0050] 実施例1では、CTAB量が異なる（2%、15%）吸着剤により硫黄吸着試験を行った。サンプル番号1～4の吸着剤サンプルは、吸着剤の量（wt%）を2.0、4.0、8.0、10.0とした。

[0051] [表1]

	2%CTAB		15%CTAB	
サンプル番号	吸着剤 (wt%)	100ppmからSの吸着 (%)	吸着剤 (wt%)	100ppmからSの吸着 (%)
1	2.0	30.0	2.0	40.8
2	4.0	43.2	4.0	50.6
3	8.0	65.1	8.0	62.9
4	10.0	70.6	10.0	75.7

[0052] 表1に示すように、硫黄化合物（S）の吸着は、吸着剤、表面改質剤（界面活性剤）の増加とともにそれぞれ増加した。

[0053] 実施例 2

上記の製造方法に基づいて、原料ベースで2～15wt%の表面改質剤であるM2Pを有する定常状態シリカプレゼラチンを合成した。上記の製造方法から得られた吸着剤を、100mgの硫黄を含有する100ccの燃料を

用いて周囲温度で硫黄（S）の吸着試験を行った。試験結果を表2に示す。実施例2では、M2P量が異なる（2％、15％）吸着剤により硫黄吸着試験を行った。サンプル番号21～24の吸着剤サンプルは、吸着剤の量（wt％）を2.0、4.0、8.0、10.0とした。

[0054] [表2]

	2%M2P		15%M2P	
サンプル 番号	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)
21	2.0	30.0	2.0	40.3
22	4.0	30.0	4.0	51.1
23	8.0	52.2	8.0	59.7
24	10.0	63.4	10.0	74.8

[0055] 表2に示すように、硫黄化合物（S）の吸着は、吸着剤、表面改質剤（界面活性剤）の増加とともにそれぞれ増加した。

[0056] 実施例3

上記の製造方法に基づいて、原料ベースで2～15wt％の表面改質剤である尿素を有する定常状態シリカを合成した。上記の製造方法から得られた吸着剤を、100mgの硫黄を含有する100ccの燃料を用いて周囲温度で硫黄（S）の吸着試験を行った。試験結果を表3に示す。実施例3では、尿素量が異なる（2％、15％）吸着剤により硫黄吸着試験を行った。硫黄吸着試験をサンプル番号31～34の各吸着剤サンプルについて行った。サンプル番号31～34の吸着剤サンプルは、吸着剤の量（wt％）を2.0、4.0、8.0、10.0とした。

[0057]

[表3]

	2%尿素(Urea)		15%尿素(Urea)	
サンプル 番号	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)
31	2.0	11.2	2.0	40.3
32	4.0	20.0	4.0	40.1
33	8.0	35.3	8.0	40.5
34	10.0	35.8	10.0	50.4

[0058] 表3に示すように、硫黄化合物（S）の吸着は、吸着剤、表面改質剤（界面活性剤）の増加とともにそれぞれ増加した。

[0059] 実施例4

上記の製造方法に基づいて、原料ベースで2～15wt%の表面改質剤であるチオ尿酸（Tiourea）を有する定常状態シリカを合成した。上記の製造方法から得られた吸着剤を、100mgの硫黄を含有する100ccの燃料を用いて周囲温度で硫黄（S）の吸着試験を行った。試験結果を表4に示す。実施例4では、チオ尿酸（Tiourea）量が異なる（2%、15%）吸着剤により硫黄吸着試験を行った。サンプル番号41～44の吸着剤サンプルは、吸着剤の量（wt%）を2.0、4.0、8.0、10.0とした。

[0060] [表4]

	2%チオ尿酸(Tiourea)		15%チオ尿酸(Tiourea)	
サンプル 番号	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)
41	2.0	4.1	2.0	18.5
42	4.0	12.5	4.0	18.2
43	8.0	28.1	8.0	37.2
44	10.0	39.0	10.0	47.5

[0061] 表4に示すように、硫黄化合物（S）の吸着は、吸着剤、表面改質剤（界面活性剤）の増加とともにそれぞれ増加した。

[0062] 実施例5

上記の製造方法に基づいて、原料ベースで2～15wt%の表面改質剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を有する定常状態シリカプレゼラチンを合成した。上記の製造方法から得られた吸着剤を、100mgの硫黄を含有する100ccの燃料を用いて周囲温度で硫黄（S）の吸着試験を行った。試験結果を表5に示す。実施例5では、SDS量が異なる（2%、15%）吸着剤により硫黄吸着試験を行った。サンプル番号51～54のサンプルは、吸着剤の量（wt%）を2.0、4.0、8.0、10.0とした。

[0063] [表5]

	2%SDS		15%SDS	
サンプル 番号	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)
51	2.0	33.1	2.0	40.2
52	4.0	40.5	4.0	50.7
53	8.0	55.4	8.0	66.3
54	10.0	69.0	10.0	71.5

[0064] 表5に示すように、硫黄化合物（S）の吸着は、吸着剤、表面改質剤（界面活性剤）の増加とともにそれぞれ増加した。

[0065] 実施例6

上記の製造方法に基づいて、原料ベースで2～15wt%の表面改質剤であるペンタノールを有する定常状態シリカを合成した。上記の製造方法から得られた吸着剤を、100mgの硫黄を含有する100ccの燃料を用いて周囲温度で硫黄（S）の吸着試験を行った。試験結果を表6に示す。実施例6では、ペンタノール量が異なる（2%、15%）吸着剤により硫黄吸着試験を行った。サンプル番号61～64のサンプルは、吸着剤の量（wt%）

を2.0、4.0、8.0、10.0とした。

[0066] [表6]

	2%ペンタノール(Pentanol)		15%ペンタノール(Pentanol)	
サンプル 番号	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)	吸着剤 (wt%)	100ppmから Sの吸着(%)
61	2.0	22.1	2.0	30.3
62	4.0	22.5	4.0	32.6
63	8.0	30.1	8.0	45.3
64	10.0	56.9	10.0	61.4

[0067] 表6に示すように、硫黄化合物（S）の吸着は、吸着剤、表面改質剤（界面活性剤）の増加とともにそれぞれ増加した。

[0068] （B）表面改質剤を用いた多孔質ゼオライトナノ粒子（アルミノシリケート）の合成方法

反応環境において、耐久性のあるコアの増加は、最終的な結晶の大きさの減少をもたらす。したがって、ナノゼオライトの形成には、核形成プロセスが粒子成長にとって支配的な条件が必要である。ゼオライト懸濁液を数回高速で遠心分離し、超音波技術を用いて液体中に分散させて、粒子蓄積量が最も少ない微粉末を得る。

[0069] ゼオライトナノ結晶の合成は、しばしば均質な透明溶液を用いて行われる。本合成方法は、100nm未満の均一な分布および粒度を有するコロイド状ゼオライト懸濁液の形成をもたらす。透明な溶液中およびゼオライト懸濁液形成の前に、サブコロイドまたは別個のゼオライト粒子が存在する。適切な超飽和条件および初期コアの空間安定性は、ゼオライトナノ結晶を形成させ、粒子の蓄積および粉砕を回避する要因の1つである。

[0070] これらの条件は、負電荷を有する超微細アルミノケイ酸塩粒子の蓄積を避けるために、多量の方向性種が使用され、アルカリ性カチオンの濃度が低い場合に提供される。さらに、最終結晶サイズを最小にするために低温が適用

される。

[0071] 結晶を成長させるのに必要な活性化エネルギーは、しばしば核生成に必要なエネルギーよりも高い。したがって、低温は核生成を増加させる。言及された全てのパラメータは、正確な反応物質選択および合成のための適切な式と共に、安定した透明な溶液調製をもたらす。

[0072] ゼオライトナノ粒子の合成は、化学量論比の液体ケイ酸ナトリウムをより高い値のTEOSと共に脱イオン水中に溶解することによって最初に行われる。これを第1溶液とする。第2溶液については、比例量のNaOHを脱イオン水に溶解した。この第2溶液に異なる量のアルミン酸ナトリウム(NaAlO_2)を添加した。第1溶液および第2溶液の2つの溶液を混合し、マグネチックスターラーを用いて30分間攪拌した。

[0073] 得られた溶液を容量50mlのオートクレーブに移した。得られた溶液を120℃のオーブン中で約1時間保存して次の工程の合成に使用した。

[0074] すべての試料を100～180℃の温度で乾燥させた。CTAB、SDS、ペンタノールおよびプロパノールを用いて多孔度を改善した。プロパノールとペンタノールの比率は、全触媒の2～21重量%とすることができる。

[0075] 1.5のSi/Al比を有するゼオライトYを、以下の組成：17(Na_2O):1(Al_2O_3):12.80(SiO_2):975(H_2O)の不透明ゲルから合成した。ゲルは、NaOH、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び H_2O の塩基性透明溶液をコロイドナノシリカ粒子とポリプロピレン製ボトル中で攪拌しながら混合することによって調製した。

[0076] 得られた不透明ゲルを室温で3～18時間攪拌しながら熟成させた。熟成したゲルをオートクレーブに移し、そこで100～185℃の異なる温度に加熱した。8時間で150℃は、ゼオライトの球形形態をナノメートルスケールで提供するのに最適な温度である。図6は合成ゼオライトの顕微鏡写真(SEM)を示し、銀イオンを含浸させたゼオライトナノ粒子の形態を示す。ゼオライト粒子は球形で100ナノメートル未満のサイズを有する。

[0077] 少量の材料の添加は、核形成および結晶化に影響を及ぼし得る。反応混合

物への種子 (seeds) の添加は、結晶化プロセスを向上させる。孔は、鋳型および核形成剤として作用するポリスチレンのようなコロイド粒子を添加することによって組織化することができる。ポリスチレンの粒径は4ミクロンから150ミクロンまでさまざまである。ゼオライトの核形成後、ポリマー床上で、試料を600～850℃の温度で1～3時間熱処理してポリマー材料を除去する。

[0078] ゼオライトXの吸着特性を改善するために、より高濃度のシリカを適用した。これらのゼオライトは少量のAlを含むが、このタイプに関連する酸性度は炭化水素触媒プロセスにとって十分である。これらの条件は、Si/Al比の低い生成物の形成をもたらす。アルカリ金属種は構造指向であることが示唆されている。すべての試料を80℃のオーブンで乾燥させて、さらなる工程のために調整した。

[0079] 最良の改質剤を用いて合成サンプル上の吸着速度を決定するために、触媒基準での硫黄化合物の吸着を、100ppmの硫黄化合物(S)、例えばチオールおよびメルカプタンを含有する100mlの燃料について測定した。

[0080] この試験は周囲温度および圧力で20分間行った。触媒量は一定とした。

[0081] 実施例7

上記した(B)の製造方法により、原料ベースで2wt%の表面改質剤であるSDS、ペンタノール、M2P、尿素、CTABを用いて吸着剤であるゼオライトY、ゼオライトXを合成した。試験結果を表7に示す。この試験は、周囲温度および圧力で20分間行った。ゼオライトX、ゼオライトYの吸着剤(触媒)の量は一定とした。

[0082]

[表7]

	2%wt% SDS	2%wt%ペ ンタノール (Pentanol)	2%wt% M2P	2%wt%尿 素(Urea)	2%wt% CTAB
サンプル	100ppm からSの 吸着(%)	100ppm からSの 吸着(%)	100ppm からSの 吸着(%)	100ppm からSの 吸着(%)	100ppm からSの 吸着(%)
ゼオライト (Zeolite)Y	12.5	15.1	30.0	33.3	40.3
ゼオライト (Zeolite)X	12.4	15.5	31.2	35.4	41.6

[0083] 表7に示すように、硫黄吸着のための最良の界面活性剤（表面改質剤）はCTABであり、吸着剤であるゼオライトYとゼオライトXの2つのタイプのゼオライトの間に違いはない。

[0084] (C) テトラエチルオルトシリケート（TEOS）源からの共沈法による多孔質ケイ酸塩ベースのナノ粒子の合成

この合成プロセスは、バリウム(Barium)、ストロンチウム (Strontium)、ジルコニウム(Zirconium)、カルシウム(Calcium)、亜鉛(Zinc)、および硝酸マグネシウムのような種々の金属硝酸塩を化学量論比で脱イオン水に溶解することによって行った。先の方法と同様に、化学量論比のTEOSまたは4～10当量のエタノールを含むケイ酸ナトリウムを前記第1溶液に添加した。pHをアルカリ性領域（8～10）に調整した。この方法では、特定量のケイ酸ナトリウムをケイ酸塩源として使用する。

[0085] 材料を高速ミキサーで混合した後、得られた溶液を80～100℃で2～5時間還流してTEOSを加水分解し、遊離したシリカが略金属カチオンになる。ケイ酸ナトリウムの縮合を開始させるために、塩酸を使用した。これらのサンプルでは、様々な量のペンタノール、イソプロパノール、CTABおよびドデシル硫酸ナトリウムを適用することによって細孔の形成を達成した。

[0086] 上記プロセスの後に沈殿プロセスが生じた。サンプルを100～250℃

の温度範囲で乾燥させた。この方法は、ケイ酸ナトリウムのような他のケイ酸塩源を用いても実施することができる。吸着パーセンテージを決定しそして最良のサンプルを検出するために、同等の条件でのいくつかの実験を計画し、繰り返した。

[0087] 実施例 8

実験では、チオールおよびメルカプタンを含む 100 ppm の硫黄化合物を含む 100 ml の燃料を使用した。実験は環境温度および圧力で 20 分間行った。吸着剤量（触媒量）はすべての試験で一定であった。試験結果を表 8 に示す。

実施した実験によれば、尿素、チオ尿酸および M2P 改質剤の存在下での平均吸着量は、1 リットルあたり 30～32 mg の範囲であった。これらのケイ酸塩化合物からなる吸着剤（触媒）の使用方法を図 2 に示す。

[0088] フォルステライト化合物（ケイ酸塩化合物）である $MgSiO_4$ （苦土かんらん石）、 $ZnSiO_4$ 、 $BaSiO_4$ （重晶石）、 $SrSiO_4$ （オルトケイ酸塩）、 $CaSiO_4$ 、 $ZrSiO_4$ （ジルコン、ジルコニウムケイ酸塩）の吸着剤をサンプルとし、各吸着剤の表面改質剤として、原料ベースで 2 wt % の表面改質剤（尿素、ペンタノール、SDS、M2P、CTAB）での硫黄化合物（S）の吸着率を測定した。試験結果を表 8 に示す。

[0089] なお、シリカを含む多孔質材料は、多孔性ケイ酸塩化合物、後述する実施例 14 で示すゼオライト化合物、フォルステライト化合物、さらにはケイ酸亜鉛鉱物（ Zn_2SiO_4 ）と少量の亜鉛鉱石からなるウィレマイト（willemite）化合物を用いることができる。

[0090]

[表8]

	2%wt%尿 素(Urea)	2%wt%ペ ンタノール (Pentanol)	2%wt% SDS	2%wt% M2P	2%wt% CTAB
サンプル	100ppm からSの 吸着(%)	100ppm からSの 吸着(%)	100ppm からSの 吸着(%)	100ppm からSの 吸着(%)	100ppm からSの 吸着(%)
MgSiO ₄	25.1	30.2	30.1	38.4	40.4
ZnSiO ₄	24.3	30.2	30.5	39.2	43.1
BaSiO ₄	28.7	31.5	30.2	39.0	50.4
SrSiO ₄	28.6	33.5	30.0	47.2	50.0
CaSiO ₄	24.0	34.1	29.6	50.1	49.2
ZrSiO ₄	16.3	38.6	21.3	44.9	42.6

[0091] 表8に示すように、表面改質剤（界面活性剤）にC T A Bを用いた吸着剤がいずれのサンプルについても吸着率が高かった。

[0092] D) ケイ酸塩ベースのナノ吸着剤の表面官能化のための新しい方法（新世代法）。

この新世代法は、得られた多孔質ナノシリカベース吸着剤（触媒）の酸化性溶液、例えば過酸化水素、水酸化ナトリウムおよび酸性溶液、例えば硫酸、硝酸、さらには酢酸およびアミノ化合物の酸化性溶液を改良し吸着性を高めるために初めて乾燥した後、多孔質シリカの硫黄吸着剤レベルを増加させるために使用された。

[0093] 吸着剤（触媒）の表面は、有機酸および過酸化水素、ヒドラジン水和物などの酸化剤を使用して官能基化して、-O HまたはS i -O-S i 基を形成することができる。上述の方法は、炭化水素燃料中のチオールとメルカプタンの結合を破壊しそして吸着するのを助ける。すなわち、それはチオール結合を切断しそして吸着するために触媒の表面を小さい反応器に変換する。硫酸と過酸化水素は、メルカプタンやチオールなどの硫黄化合物も酸化する。

[0094] 官能基と活性酸素との間の反応によって表面上で酸化プロセスが起こる。炭化水素燃料から生成されたS O x ガスは気泡として排出され、炭化水素燃

料中の硫黄の臭いは著しく減少する。残りの硫黄もシリコンベースの多孔質ナノ吸着剤（触媒）によって吸着される。特定の物質を使用して三価の酸素を生成することも可能である場合、硫黄化合物の吸着および破壊の効率は炭化水素燃料中で高めることができる。

[0095] 乾燥温度は120℃～150℃であり、酸化性酸の比率は1～2と1～3または1～3、4の間で変化する。この方法における最良の効率は、酸および過酸化水素化合物中の1対2（1/2）（1/3）、（2/1）、（1/1）、（3/1）の組み合わせに関連する。得られたシリカは、酸洗浄段階における重要な市場性のある吸着剤の1つとして業界で販売可能である。

[0096] 種々の実験を実施して、過酸化水素および有機酸の適切なパーセンテージを決定した。試験結果を以下の一定条件に従って示す。

[0097] 実施例9

実施例9の試験結果を表9に示す。

実施例9は、60分で採取された一定の触媒サンプルを、25℃の設定温度で60分で採取した。燃料中の未知の硫黄の濃度は100mg/lである。有機酸として純度60%のギ酸を使用し、また純度96%の過酸化水素（H₂O₂）を使用し、これらの割合が異なるサンプル番号70～79の吸着剤について、燃料中の硫黄化合物（S）の100ppmにおける吸着割合を測定する実験を行った。ギ酸および過酸化水素の割合は、ギ酸と過酸化水素との溶液のwt%を示す。

[0098]

[表9]

サンプル 番号	ギ酸(Formic acid) 純度60%	過酸化水素(H ₂ O ₂) 純度96%	100ppmから Sの吸着(%)
	wt%	wt%	
70	12.0	88.0	44.7
71	24.0	76.0	10.8
72	43.0	57.0	41.8
73	50.0	50.0	41.5
74	60.0	40.0	42.8
75	75.0	25.0	25.0
76	83.0	17.0	22.5
77	90.0	10.0	10.1
78	95.0	5.0	2.3
79	100.0	0.00	0.2

[0099] 実施例 10

実施例 10 は、60 分で採取された一定の触媒サンプルを、25℃の設定温度で60分で採取した。燃料中の未知の硫黄の濃度は100mg/lである。試験結果を表10に示す。有機酸として濃度60%の硫酸を使用し、また濃度96%の過酸化水素(H₂O₂)を使用し、これらの割合が異なるサンプル番号80～89の吸着剤について、燃料中の硫黄化合物(S)の100ppmにおける吸着割合を測定する実験を行った。硫酸と過酸化水素の割合は、ギ酸と過酸化水素との溶液のwt%を示す。

[0100]

[表10]

サンプル 番号	硫酸 (Sulfuric acid) 純度60%	過酸化水素(H ₂ O ₂) 純度96%	100ppmから Sの吸着(%)
	wt%	wt%	
80	10.0	90.0	50.5
81	25.0	75.0	67.9
82	40.0	60.0	84.7
83	53.0	47.0	98.1
84	65.7	35.0	97.2
85	72.0	28.0	94.3
86	85.0	15.0	86.2
87	90.0	10.0	80.0
88	94.0	6.00	72.2
89	100.0	0.00	33.8

[0101] 実施例 1 1

実施例 1 1 は、60分で採取された一定の触媒サンプルを、25℃の設定温度で60分で採取した。燃料中の未知の硫黄の濃度は100mg/lである。試験結果を表11に示す。有機酸として純度99%の硝酸を使用し、また純度96%の過酸化水素(H₂O₂)を使用し、これらの割合が異なるサンプル番号90～99の吸着剤について、燃料中の硫黄化合物(S)の100ppmにおける吸着割合を測定する実験を行った。硝酸および過酸化水素の割合は、硝酸と過酸化水素との溶液のwt%を示す。

[0102]

[表11]

サンプル 番号	硝酸 (Nitric acid) 純度99%	過酸化水素(H ₂ O ₂) 純度96%	100ppmから Sの吸着(%)
	wt%	wt%	
90	0.0	100.0	20.0
91	22.0	75.0	22.3
92	35.0	60.0	31.5
93	50.0	47.0	30.3
94	65.0	35.0	30.2
95	75.0	28.0	24.7
96	80.0	15.0	30.1
97	92.0	10.0	33.0
98	94.0	6.00	33.2
99	100.0	0.00	33.8

[0103] 実施例 1 2

実施例 1 2 は、60分で採取された一定の触媒サンプルを、25℃の設定温度で60分で採取した。燃料中の未知の硫黄の濃度は100mg/lである。試験結果を表12に示す。有機酸として純度99%のトリエタノールアミンを使用し、また純度96%の過酸化水素(H₂O₂)を使用し、これらの割合が異なるサンプル番号100～109の吸着剤について、燃料中の硫黄化合物(S)の100ppmにおける吸着割合を測定する実験を行った。トリエタノールアミンおよび過酸化水素の割合は、トリエタノールアミンと過酸化水素との溶液のwt%を示す。

[0104]

[表12]

サンプル 番号	トリエタノールアミン (Triethanolamine) 純度99%	過酸化水素(H ₂ O ₂) 純度96%	100ppmから Sの吸着(%)
	wt%	wt%	
100	15.0	85.0	40.5
101	20.0	80.0	54.1
102	25.0	75.0	66.8
103	35.0	65.0	71.2
104	47.0	53.0	80.0
105	70.0	30.0	82.1
106	78.0	22.0	76.3
107	91.0	9.0	60.0
108	94.0	6.00	63.4
109	100.0	0.00	50.2

[0105] 実施例 1 3

実施例 1 3 は、60分で採取された一定の触媒サンプルを、25℃の設定温度で60分で採取した。燃料中の未知の硫黄の濃度は100mg/lである。試験結果を表13に示す。有機酸として純度37%の塩酸を使用し、また純度96%の過酸化水素(H₂O₂)を使用し、これらの割合が異なるサンプル番号110～119の吸着剤について、燃料中の硫黄化合物(S)の100ppmにおける吸着率を測定する試験を行った。塩酸および過酸化水素の割合は、塩酸と過酸化水素との溶液のwt%を示す。

[0106]

[表13]

サンプル 番号	塩酸 (Hydrochloric acid) 純度37%	過酸化水素(H ₂ O ₂) 純度96%	100ppmから Sの吸着(%)
	wt%	wt%	
110	10.0	90.0	44.2
111	23.0	77.0	50.6
112	39.0	61.0	73.1
113	50.0	50.0	75.8
114	61.0	39.0	80.3
115	68.0	32.0	85.8
116	83.0	17.0	81.0
117	91.0	9.0	62.0
118	95.0	5.00	55.1
119	100.0	0.00	40.5

[0107] 実施例 1 4

実施例 1 4 の試験は、S i O₄ ケイ酸塩ベースに対する最適比を決定するために行われた。なお、ゼオライトナノ触媒およびケイ酸塩ベースの効率レベル測定は、等しい条件および類似の条件において得られた最適比を用いることによって達成された。実施例 1 4 の試験結果を表 1 4 に示す。試験は一定の触媒サンプルを 6 0 分および 2 5 °C で採取した。燃料中の未知の硫黄の濃度は 1 0 0 m g / l である。

[0108] 表 1 4 は、ケイサン塩ベース (S i O₄) の吸着剤サンプルとして、ゼオライト X Y (Zeolite X Y) の組み合わせ (複合体)、バリウム (B a) とオルトケイ酸塩 (S r S i O₄) の組み合わせ (複合体)、マグネシウム (M g) と亜鉛 (Z n) とジルコン (Z r) の組み合わせとする。そして、酸と過酸化水素 (H₂ O₂) の組み合わせは、塩酸と H₂ O₂ がサンプル 1 1 5、硫酸と H₂ O₂ がサンプル 8 3、硝酸と H₂ O₂ がサンプル 9 9、トリエタノールアミンと H₂ O₂ がサンプル 1 0 5 とし、各実験例で最も良い吸着率のものを使用

している。

[0109] [表14]

サンプル	Acid/H ₂ O ₂	100ppmからSの吸着(%)
ゼオライトXY (Zeolite XY)	塩酸/H ₂ O ₂ (Hydrochloric acid/H ₂ O ₂)	41.1
	硫酸/H ₂ O ₂ (Sulfuric acid/H ₂ O ₂)	80.9
	硝酸/H ₂ O ₂ (Nitric acid/H ₂ O ₂)	75.2
	ギ酸/H ₂ O ₂ (Formic acid/H ₂ O ₂)	40.8
	トリエタノールアミン/H ₂ O ₂ (Triethanolamine acid/H ₂ O ₂)	85.2
バリウム/オルトケイ酸塩 (Ba/SrSiO ₄)	塩酸/H ₂ O ₂ (Hydrochloric acid/H ₂ O ₂)	30.0
	硫酸/H ₂ O ₂ (Sulfuric acid/H ₂ O ₂)	70.2
	硝酸/H ₂ O ₂ (Nitric acid/H ₂ O ₂)	50.9
	ギ酸/H ₂ O ₂ (Formic acid/H ₂ O ₂)	41.5
	トリエタノールアミン/H ₂ O ₂ (Triethanolamine acid/H ₂ O ₂)	66.9
マグネシウム/亜鉛/ジルコン (Mg/Zn/ZrSiO ₄)	塩酸/H ₂ O ₂ (Hydrochloric acid/H ₂ O ₂)	33.2
	硫酸/H ₂ O ₂ (Sulfuric acid/H ₂ O ₂)	85.2
	硝酸/H ₂ O ₂ (Nitric acid/H ₂ O ₂)	66.4
	ギ酸/H ₂ O ₂ (Formic acid/H ₂ O ₂)	54.2
	トリエタノールアミン/H ₂ O ₂ (Triethanolamine acid/H ₂ O ₂)	71.6

[0110] 表14は、最良の酸の組み合わせが、Mg/Zn/ZrSiO₄複合体において最も高い吸着を有する硫酸/H₂O₂であることを示している。

[0111] E) 炭化水素燃料との関連でシリカ系吸着剤を用いた多孔質ナノ吸着剤の運転方法

硫黄化合物を含有する炭化水素燃料を貯蔵する貯蔵部（タンク）に吸着剤を充填するには、フィーダおよびミキサーまたはブレンダーが必要である。この場合、チオールおよびチオフエン硫黄の吸着は、この吸着剤を60～120分間にわたり周囲温度および圧力で使用することによって減少する。吸着が完了した後、吸着剤の色は、燃料の種類およびその中の硫黄の量に応じて暗くなる。

[0112] このように攪拌を加速することにより、より短時間でより良好な吸着がもたらされる。

[0113] この吸着剤を貯蔵するためには、この吸着剤中の水の吸着は、吸着効率を高めるための最も重要な課題の1つであることに言及すべきである。貯蔵タンクに充填する前に、90℃～150℃の温度で予熱することが望ましい。

[0114] 一方、同様にして、燃料は、固定した状態の合成触媒をポンプにより通過させることができる。この方法は、触媒の分離を必要としないが、触媒効率が低下し、15～45回の期間に硫黄吸着プロセスを実施することができる。

[0115] ナノ触媒に基づく廃シリカのリサイクル

燃料から硫黄を吸収した後、触媒の色は、吸収された硫黄の量および燃料に使用される染料に依存して、褐色から黒色に変化する。多孔質シリカ系ナノ触媒を完全に飽和させた後、それらをリサイクルして再使用することが可能である。

[0116] この点で、廃棄物のナノ触媒はスチールタンクに移される。別の方法では、必要な温度が約180～250℃である熱処理によって触媒を還元することができ、加熱後の徐冷（annealing）時間は触媒の色および硫黄の残存量によって異なる。タンク材料は316低炭素鋼グレードでなければならない。触媒は通常、触媒の色が白色に変わるまで徐冷される。この方法では、水の基質内で中和されなければならない SO_x を含む様々な危険なガスが放出される。これは、30～50%の濃度の硫酸のような副生成物の生成をもたらす得る。

[0117] 熱および汚染を除去するために、酢酸エチル、アセトン、アセチルアセトンなどのアセトン溶液または硫黄を溶解することができる溶液を使用することができる。現在の方法ではキシレンとトルエンの使用は有効であるが、アセトン化合物は溶解する代わりに触媒表面から硫黄を除去するだけである。リサイクルされた触媒は低い初期収率を示すのは当然である。しかし、触媒の官能化および再利用が可能である。これらのナノ触媒1kgをリサイクル

するためには、1 kgのアセトンまたはトルエンが必要である。官能化および乾燥後に触媒を使用することができる。実施された実験によれば、この製品の収率は最大10回の作業サイクルにわたって高く、次いで減少する。したがって、これらの多孔質ナノ触媒は、農業、ガラス製造、またはセラミック片および建材の製造を含む様々な産業で使用する事ができる。

[0118] 詳細な説明、図面、および特許請求の範囲に記載されている様々な視覚化は、例示的なものであり、限定を意味するものではない。本明細書に提示される主題の精神または範囲から逸脱することなく、他の視覚化が使用されてもよく、他の変更が行われてもよい。本明細書に一般的に記載され、図に示されているような、現在予約されていない態様は、多種多様な異なる構成で配置、置換、組み合わせ、分離、および設計され得ることが理解される。

符号の説明

[0119] 10：製造装置、11：反応容器、12：貯水タンク、13：給水管、14：第1フィーダ、15：第2フィーダ、16：攪拌機、17：送液ポンプ、18：給液管、19：乾燥機、20：一方向弁、21：バイパス管、22：貯蔵タンク、30：混合装置、31：燃料タンク、32：混合ポンプ、33：吸着剤フィーダ、34：第1パイプ、35：第2パイプ、36：第3パイプ

請求の範囲

- [請求項1] 硫黄化合物を含有する炭化水素燃料から前記硫黄化合物を吸着する吸着剤であって、
- シリカを含む多孔質材料の表面に前記硫黄化合物を酸化物に変換し前記硫黄化合物を吸着する触媒が形成されている吸着剤。
- [請求項2] 請求項1に記載の吸着剤において、
- 前記触媒は、表面改質剤により形成されていることを特徴とする吸着剤。
- [請求項3] 請求項1に記載の吸着剤において、
- 前記シリカを含む多孔質材料は、有機金属界面活性剤を有する合成多孔質材料であることを特徴とする吸着剤。
- [請求項4] 請求項3に記載の吸着剤において、
- 前記合成多孔質材料は、メチル基、アミノ基およびスルホン基およびカルボキシル基のいずれかの官能化材料を含む有機変性シリカを含むことを特徴とする吸着剤。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれかに記載の吸着剤において、
- 前記シリカを含む多孔質材料は、多孔質ナノシリカ、ゼオライト、多孔質ケイ酸塩化合物のいずれかであることを特徴とする吸着剤。
- [請求項6] 請求項5に記載の吸着剤において、
- 前記多孔質ケイ酸塩化合物は、 $Mg/Zn/ZrSiO_4$ 、 $Ba/SrSiO_4$ 、 $MgSiO_4$ 、 $BaSiO_4$ 、 $SrSiO_4$ 、 $CaSiO_4$ 、 $ZrSiO_4$ のいずれかであることを特徴とする吸着剤。
- [請求項7] 請求項2に記載の吸着剤において、
- 前記表面改質剤は、臭化セチルトリメチルアンモニウムや臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（CTAB）、D-マンニトール-1, 6-ニリン酸（M2P）、MP、尿素、チオ尿素、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、ヘキサメタリン酸ナトリウム（SHMP）のいずれかであることを特徴とする吸着剤。

- [請求項8] 請求項5に記載の吸着剤において、
前記多孔質材料の表面は、 $-OH$ または $Si-O-Si$ 基が形成されていることを特徴とする吸着剤。
- [請求項9] 炭化水素燃料から硫黄化合物を吸着する吸着剤の製造方法であって、
シリカを含む多孔質材料を水と混合して攪拌した溶液に、表面改質剤を加えて攪拌して前記多孔質材料の表面を触媒として官能基化する合成プロセスと、前記合成プロセス後、合成された多孔質材料を乾燥する乾燥プロセスと、を有する吸着剤の製造方法。
- [請求項10] 請求項9に記載の吸着剤の製造方法において、
前記合成プロセスは、前記溶液に前記多孔質材料のシリカ源とは異なる酸が加えられて攪拌し混合した後に、前記表面改質剤を加えることを特徴とする吸着剤の製造方法。
- [請求項11] 請求項9または10に記載の吸着剤の製造方法において、
前記シリカを含む多孔質材料は、多孔性ケイ酸塩化合物、ゼオライト化合物、フォルステライト化合物、ウィレマイト (willemite) 化合物のいずれかであることを特徴とする吸着剤の製造方法。
- [請求項12] 請求項9から11のいずれかに記載の吸着剤の製造方法において、
前記表面改質剤は、臭化セチルトリメチルアンモニウムや臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)、D-マンニトール-1, 6-ニリン酸 (M2P)、MP、尿素、チオ尿素、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ヘキサメタリン酸ナトリウム (SHMP) のいずれかであることを特徴とする吸着剤の製造方法。
- [請求項13] 請求項11に記載の吸着剤の製造方法において、
前記シリカを含む多孔質材料が多孔質ナノシリカの場合、前記多孔質ナノシリカを形成する初期材料が非晶質シリカ前駆体であることを特徴とする吸着剤の製造方法。
- [請求項14] 硫黄化合物を含有する炭化水素燃料から硫黄化合物を吸着する吸着

剤の製造装置であって、

シリカを含む多孔質材料を収容する第1フィーダと、前記多孔質材料の表面を官能化し前記硫黄化合物を吸着するための表面改質剤を収容する第2フィーダと、水を貯水する貯水タンクと、前記貯水タンクの水が給水されると共に前記第1フィーダ及び前記第2フィーダからそれぞれ前記多孔質材料、表面改質剤が供給される攪拌機を備え、前記多孔質材料と前記表面改質剤と前記水とを混合、攪拌して吸着剤を合成する反応容器と、前記反応容器で合成された吸着剤を乾燥する乾燥機と、を有する吸着剤の製造装置。

[請求項15] 硫黄化合物を含有する炭化水素燃料から硫黄化合物を吸着除去する除去方法であって、

請求項1から8のいずれかに記載の吸着剤と前記炭化水素燃料を循環経路内で循環移動させながら混合し、前記吸着剤により前記硫黄化合物を吸着除去する除去方法。

[請求項16] 硫黄化合物を含有する炭化水素燃料から硫黄化合物を吸着除去する除去方法であって、

請求項1から8のいずれかに記載の吸着剤から製造された吸着フィルターに前記炭化水素燃料を通過させ、前記吸着フィルターにより前記硫黄化合物を吸着除去する除去方法。

[請求項17] 請求項15または16に記載の除去方法において、
前記吸着剤量を増やすと吸着量が増加することを特徴とする除去方法。

[請求項18] 請求項15または16に記載の除去方法において、
吸着剤に吸着した硫黄化合物をアセトン、トリエタノールアミン、トルエンのいずれかの溶媒により回収することを特徴とする除去方法。

[請求項19] 請求項15から18のいずれかに記載の除去方法において、
硫黄化合物の吸着含量は、吸着剤1リットル当たり79～100m

gであることを特徴とする除去方法。

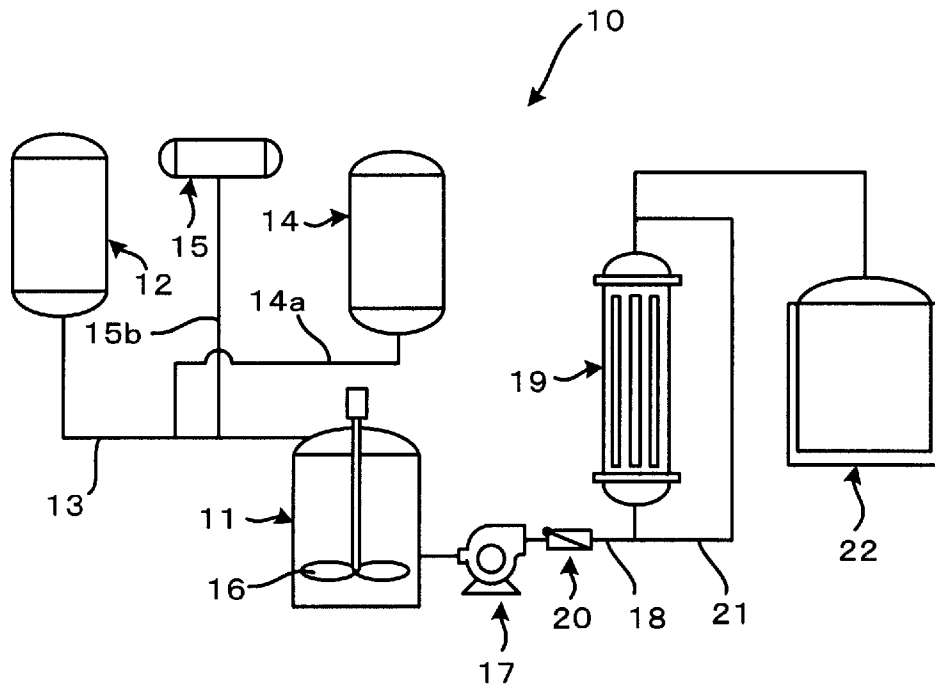
[請求項20] 硫黄化合物を含有する炭化水素燃料から硫黄化合物を除去する除去装置であって、

請求項1から8のいずれかに記載の吸着剤を供給する吸着剤供給部と、前記炭化水素燃料を収容する燃料タンク部と、循環ポンプと、前記吸着剤供給部と前記燃料タンク部と前記循環ポンプとを直列に接続して前記炭化水素燃料と前記吸着剤を前記循環ポンプにより循環移動させる循環経路部と、を有する除去装置。

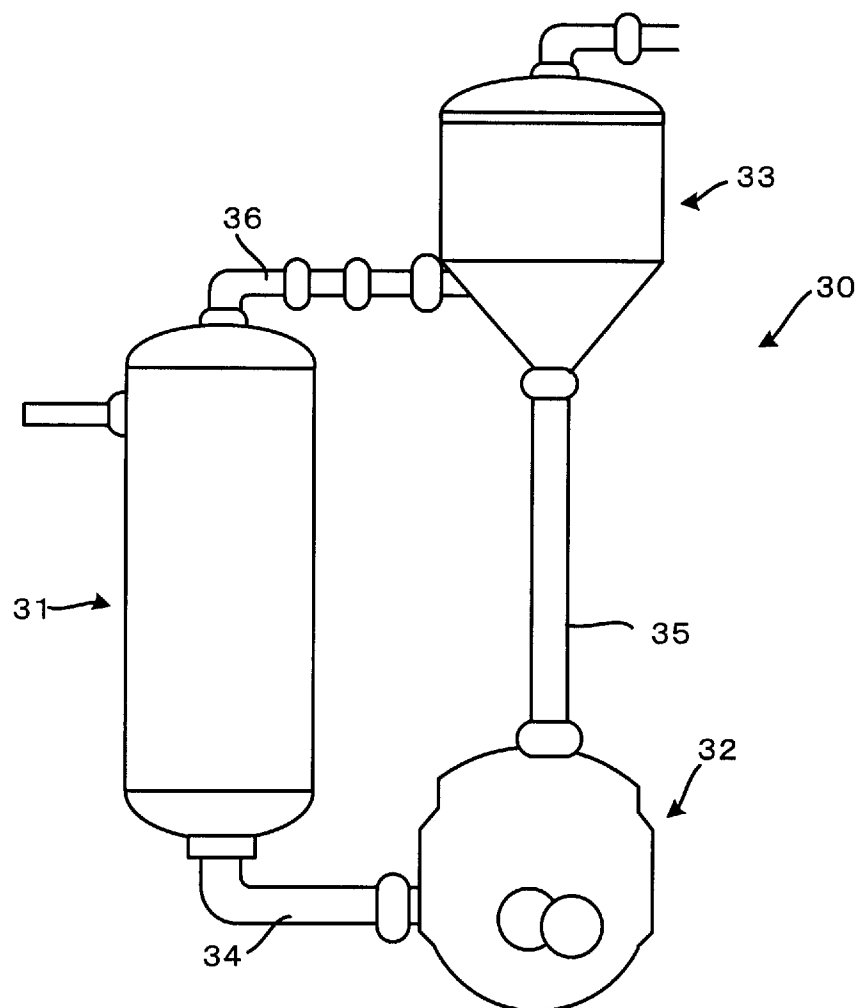
[請求項21] 硫黄化合物を含有する炭化水素燃料から硫黄化合物を除去する除去装置であって、

請求項1から8のいずれかに記載の吸着剤で形成された吸着フィルターと、前記炭化水素燃料を収容する燃料タンク部と、循環ポンプと、前記燃料タンク部と前記循環ポンプとを直列に接続して前記炭化水素燃料を前記循環ポンプにより循環移動させる循環経路部と、を有し、前記吸着フィルターを前記住管経路部内に固定配置した除去装置。

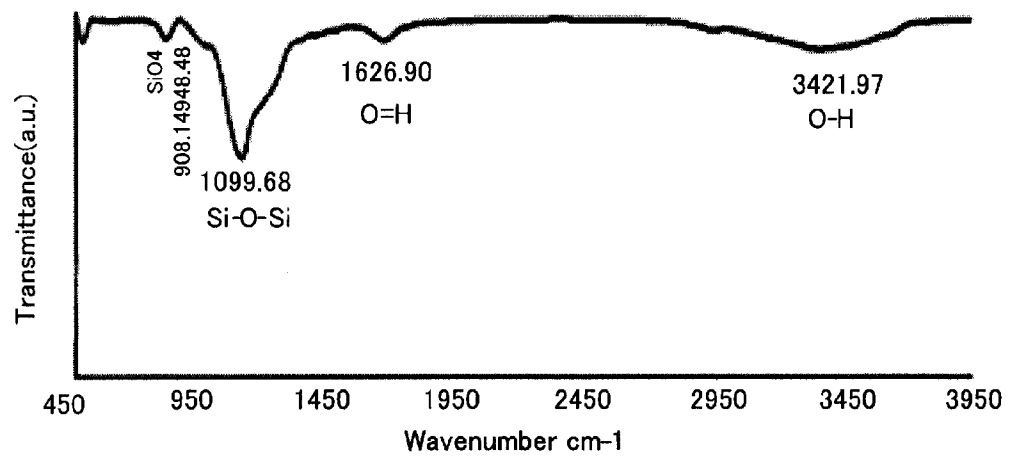
[図1]



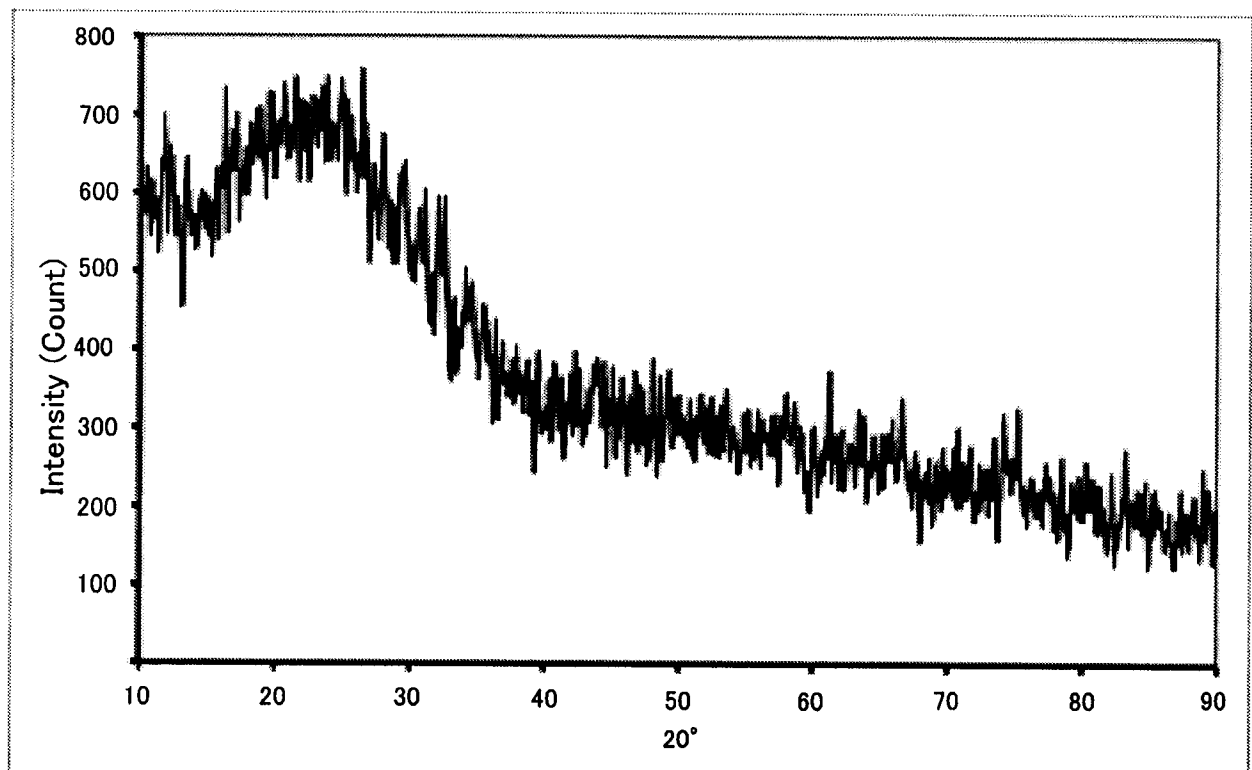
[図2]



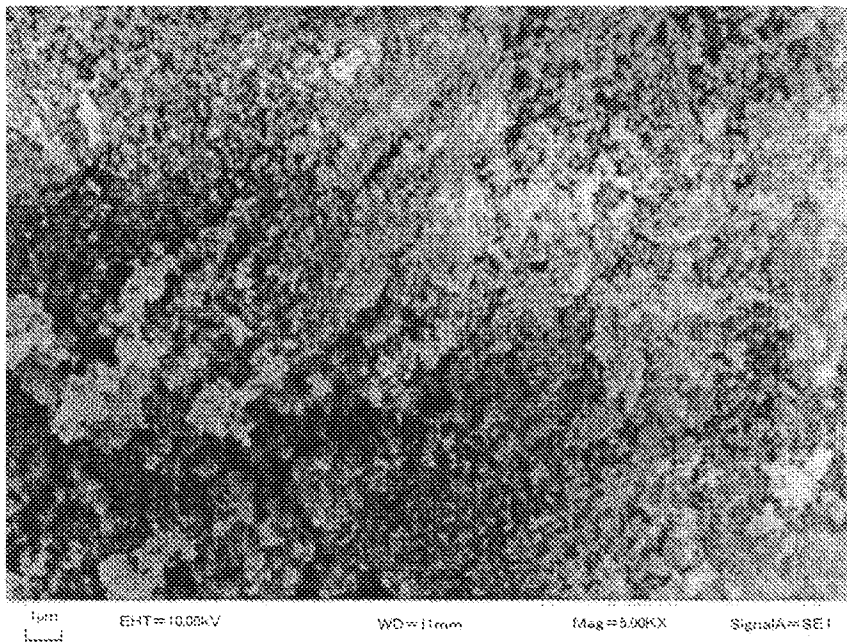
[図3]



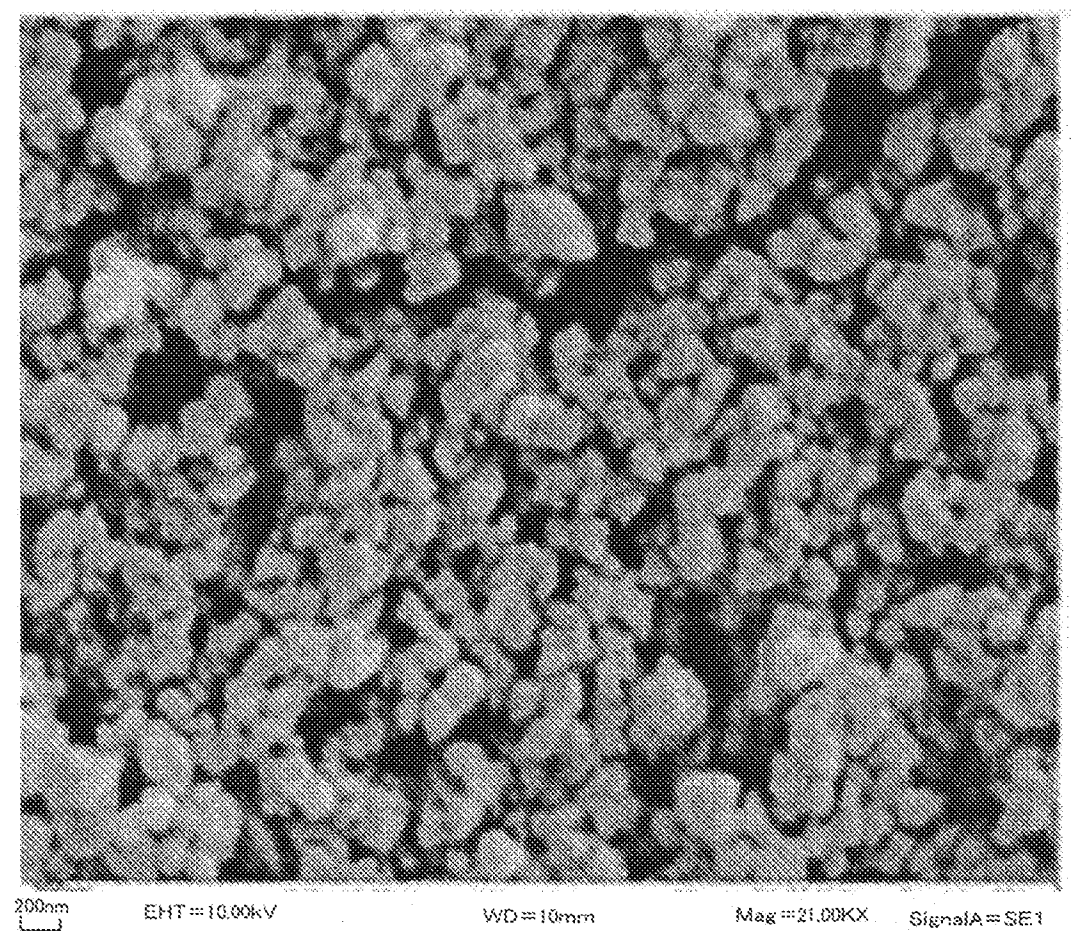
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/027033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J20/10 (2006.01) i, B01J20/18 (2006.01) i, B01J20/28 (2006.01) i, B01J20/30 (2006.01) i, B01J20/34 (2006.01) i, B01J31/02 (2006.01) i, C07C7/12 (2006.01) i, C10G25/05 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B01J20/10, B01J20/18, B01J20/28, B01J20/30, B01J20/34, B01J31/02, C07C7/12, C10G25/05

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Scopus

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WANG, D. H. et al., Oxidative desulfurization using ordered mesoporous silicas as catalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 12 June 2014, vol. 393, pp. 47-55	1-5, 7-21 6
Y	JP 2011-518101 A (IFP ENERGIES NOUVELLES) 23 June 2011, paragraphs [0035], [0040] & US 2011/0105300 A1, paragraphs [0033], [0038] & WO 2009/122022 A2 & EP 2274237 A2 & FR 2929265 A1 & CN 101980961 A	6



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
02.08.2019

Date of mailing of the international search report
27.08.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/027033

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 2008-501522 A (EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING CO.) 24 January 2008 & US 2005/0269246 A1 & WO 2005/123252 A1 & EP 1776189 A1 & CA 2569123 A1 & CN 1964785 A	1-21
A	JP 2013-521212 A (KING ABDULLAH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 10 June 2013 & US 2011/0253643 A1 & WO 2011/107822 A1 & EP 2542343 A1 & CN 102869446 A	1-21
A	JP 11-147039 A (TONEN CORPORATION) 02 June 1999 (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J20/10(2006.01)i, B01J20/18(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i,
B01J20/34(2006.01)i, B01J31/02(2006.01)i, C07C7/12(2006.01)i, C10G25/05(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J20/10, B01J20/18, B01J20/28, B01J20/30, B01J20/34, B01J31/02, C07C7/12, C10G25/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Scopus

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
X Y	WANG, Danhong et al., Oxidative desulfurization using ordered mesoporous silicas as catalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014.06.12, Vol.393, page.47-55	1-5, 7-21 6
Y	JP 2011-518101 A (イエフペ エネルギー ヌヴェル) 2011.06.23, [0035], [0040] & US 2011/0105300 A1, [0033], [0038] & WO 2009/122022 A2 & EP 2274237 A2 & FR 2929265 A1 & CN 101980961 A	6

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

0 2 . 0 8 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池田 周士郎

4 Q

3 9 0 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-501522 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2008. 01. 24, & US 2005/0269246 A1 & WO 2005/123252 A1 & EP 1776189 A1 & CA 2569123 A1 & CN 1964785 A	1-21
A	JP 2013-521212 A (キング アブドゥーラ ユニバーシティ オブサイエンス アンド テクノロジー) 2013. 06. 10, & US 2011/0253643 A1 & WO 2011/107822 A1 & EP 2542343 A1 & CN 102869446 A	1-21
A	JP 11-147039 A (東燃株式会社) 1999. 06. 02, (ファミリーなし)	1-21