

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年2月8日 (08.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/015391 A1

- (51) 国際特許分類:  

|                       |                      |  |
|-----------------------|----------------------|--|
| C10G 53/08 (2006.01)  | C10G 29/04 (2006.01) |  |
| C10G 17/095 (2006.01) | C10G 29/16 (2006.01) |  |
| C10G 25/00 (2006.01)  | H01M 8/06 (2006.01)  |  |
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314623
- (22) 国際出願日: 2006年7月25日 (25.07.2006)
- (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2005-223082 2005年8月1日 (01.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目  
10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 戸井田 康宏  
(TOIDA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒3350026 埼玉県戸田市  
新曾南三丁目17番35号 株式会社ジャパンエナ  
ジー内 Saitama (JP). 齋藤 徹 (SAITO, Toru) [JP/JP]; 〒  
3350026 埼玉県戸田市新曾南三丁目17番35号 株  
式会社ジャパンエナジー内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 石井良夫, 外 (ISHII, Yoshio et al.); 〒1050001  
東京都港区虎ノ門二丁目7番7号 虎ノ門中田ビル  
4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護  
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,  
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, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR DESULFURIZATION OF HYDROCARBON OIL

(54) 発明の名称: 炭化水素油の脱硫方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for desulfurization of a hydrocarbon oil (e.g., coal oil which is a raw fuel for a fuel cell) which can effectively remove a benzothiophene and a dibenzothiophene contained in the hydrocarbon oil under mild conditions to produce a desulfurized hydrocarbon oil having a significantly low sulfur content. The method comprises the step of desulfurizing the hydrocarbon oil with the combination of a solid acid-type desulfurizing agent and an active carbon-type desulfurizing agent. This method can provide a hydrocarbon oil having a significantly low sulfur content. By using the hydrocarbon oil, the operation or maintenance of a fuel cell system can be made easily, a fuel cell itself can be miniaturized in size, and the lifetime of a desulfurizing agent in a desulfurization apparatus equipped in a fuel cell system can be prolonged.

(57) 要約: 本発明は、燃料電池の原燃料である灯油などの炭化水素油に含まれるベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類を温和な条件で効率的に除去し、極めて低い硫黄濃度とすることができる炭化水素油の脱硫方法を提供することを課題とする。本発明の炭化水素油の脱硫方法は、ベンゾチオフェン類とジベンゾチオフェン類を含む灯油などの炭化水素油を、固体酸系脱硫剤と活性炭系脱硫剤とを組み合わせることで脱硫処理することを特徴とする。かかる構成とした結果、極めて低い硫黄濃度の炭化水素油を供給できることから、燃料電池システムの運転やメンテナンスが容易となり、燃料電池自身のコンパクト化、あるいは、燃料電池システムに装備された脱硫装置の脱硫剤の長寿命化を図ることができる。



WO 2007/015391 A1

## 明 細 書

### 炭化水素油の脱硫方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池で使用する水素を発生させるための原燃料である炭化水素油、特にベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類の硫黄化合物を含有する炭化水素油の脱硫方法に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 家庭用や業務用などの定置式燃料電池で使用する灯油などの炭化水素油の脱硫は、主にニッケル系脱硫剤を200℃前後で使用する化学吸着脱硫法が検討されているが、加熱のためのエネルギーを消費すること、起動に時間を要すること、炭化水素油の気化を防止するために加圧条件下で行う必要があるためにシステムが複雑になることなどの問題点があった。銅を添加したニッケル系脱硫剤は、150℃程度のより低温でもある程度の活性を有するが、上記問題を解決するまでには至っていない。また、ニッケル系脱硫剤は予め還元処理を施す必要があり、還元処理を施したニッケル系脱硫剤は酸素と接触することにより急激な発熱反応が起きて活性が低下することから、保管や停止方法にも課題がある。さらに、ニッケル化合物は毒性を有することから、一般家庭などに普及した場合には管理方法を厳格にする必要もあるという課題も有する。(特許文献1～4)

[0003] 一方、ゼオライトや活性炭等を常温付近で使用する物理吸着脱硫法も検討されている。しかしながら、市販の灯油は硫黄化合物と競争吸着となる芳香族化合物を含み、特に硫黄化合物の大部分を占めるベンゾチオフェン類に対して除去性能の高い物理吸着剤が存在せず、所望の硫黄含有量まで低減するには非常に多くの量の吸着剤を必要とすることから実用的ではなかった。(特許文献5～7)

[0004] 市販の灯油に含まれる硫黄化合物のタイプは、ベンゾチオフェン類及びジベンゾチオフェン類が大部分であり、特にベンゾチオフェン類の割合が大きく、全硫黄化合物に対するベンゾチオフェン類の割合は、硫黄分として70%以上である場合が多い。しかしながら、ジベンゾチオフェン類の除去はベンゾチオフェン類より困難であり、

特にアルキル基を多く有するアルキルジベンゾチオフエン類の除去は困難である。

従って、還元処理や水素を必要とせず、また、加圧を必要としない常温から150℃程度までの温度で、ベンゾチオフエン類とジベンゾチオフエン類との両方の硫黄化合物を効率的に除去することができる脱硫剤及び脱硫方法が求められていた。

[0005] 本発明者らは、単純な物理吸着法では十分な脱硫性能が得られないことから、化学反応と物理吸着とを複合化する脱硫方法も開発した。チオフエン環は反応性が高く、100℃以下でも酸性触媒存在下にベンゼン環と反応し、より重質の化合物を生成することを見出した。化学反応は温度が高いほど反応速度は大きい、酸強度の大きい固体超強酸触媒を使用することにより、より低温でも反応が進行することを確認した。比表面積の大きい固体酸系脱硫剤は、反応生成物である重質硫黄化合物を物理吸着することが可能であった。比表面積の大きい固体酸系脱硫剤を用いて化学反応と物理吸着とを複合化することにより、市販の灯油に含まれるベンゾチオフエン類を水素なし・常温付近で除去できることを把握した。しかしながら、アルキル基を多く有するアルキルジベンゾチオフエン類などに対しては脱硫性能の低下が早いという問題点を有していた(特許文献8)。

特許文献1:特公平6-65602号公報

特許文献2:特公平7-115842号公報

特許文献3:特許第3410147号公報

特許文献4:特許第3261192号公報

特許文献5:WO2003-097771

特許文献6:特開2003-49172号公報

特許文献7:特開2005-2317号公報

特許文献8:PCT/JP05/01065(WO 2005/073348)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、燃料電池の原燃料であり、ベンゾチオフエン類やジベンゾチオフエン類を含有する灯油などの炭化水素油の脱硫方法を提供するものであり、炭化水素油に含まれる硫黄化合物を比較的温和な条件で効率的に除去でき、その結果、燃料電

池システムの起動やメンテナンスが比較的容易であり、また燃料電池システム自身を簡略化することが可能である炭化水素油の脱硫方法を提供することを課題とする。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を進めた結果、2種類又は3種類の脱硫剤を組み合わせることにより、灯油などの炭化水素油に含まれるベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類などをはじめとする硫黄化合物を比較的温和な条件で効率的に除去する所期の目的を達成できることを見出し、本発明に想到した。

[0008] すなわち、本発明は、

固体酸系脱硫剤と活性炭系脱硫剤とを組み合わせてベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類を含む灯油などの炭化水素油を脱硫処理する炭化水素油の脱硫方法である。

[0009] 本発明の脱硫方法において、活性炭系脱硫剤により炭化水素油中のジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去し、次いで固体酸系脱硫剤によりベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去することが好ましい。さらに、固体酸系脱硫剤により炭化水素油中のベンゾチオフェン類及びジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去し、次いで活性炭系脱硫剤により残存するジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去してもよい。なお、前記炭化水素油が灯油であることが好ましい。

また、硫黄分の除去は、好ましくは活性炭系脱硫剤の場合100℃以下の温度で、固体酸系脱硫剤の場合5～150℃の温度で行われる。

また、前記固体酸系脱硫剤は、硫酸根ジルコニア、硫酸根アルミナ、硫酸根酸化すず、硫酸根酸化鉄、タングステン酸ジルコニア、及びタングステン酸酸化すずよりなる群から選ばれる少なくとも一つの固体超強酸であることが好ましい。

さらに、活性炭系脱硫剤は、比表面積が $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、マイクロポア比表面積 $S_{\text{micro}}[\text{m}^2/\text{g}]$ 、マイクロポア外部細孔容積 $V_{\text{ext}}[\text{cm}^3/\text{g}]$ 及びマイクロポア外部比表面積 $S_{\text{ext}}[\text{m}^2/\text{g}]$ が、次の式(1)：

$$S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}} > 3.0 \quad \dots \quad (1)$$

を満足する炭素材料を含むことが好ましい。

[0010] さらに、本発明の脱硫方法は、固体酸系脱硫剤及び活性炭系脱硫剤により炭化水

素油を脱硫した後、さらに金属系脱硫剤により残存微量硫黄化合物を除去することが好ましく、このとき、微量硫黄化合物の除去は10～300℃の温度で行うことが好ましく、100～250℃がより好ましく、120～200℃が特に好ましい。また、前記金属系脱硫剤は、酸化銅系脱硫剤及び／又はニッケル系脱硫剤であることが好ましい。

[0011] 燃料電池システム、移動タンク貯蔵所、サービスステーション、油槽所、および製油所の少なくともいずれかにおいて、活性炭系脱硫剤によりジベンゾチオフエン類の全て又は一部を除去し、次いで固体酸系脱硫剤によりベンゾチオフエン類の全て又は一部を除去することが好ましい。

あるいは、移動タンク貯蔵所、サービスステーション、油槽所、及び製油所の少なくともいずれかにおいて、活性炭系脱硫剤によりジベンゾチオフエン類の全て又は一部を除去し、次いで燃料電池システムにおいて固体酸系脱硫剤によりベンゾチオフエン類の全て又は一部を除去してもよい。

さらに、本発明の脱硫方法は、燃料電池システム、移動タンク貯蔵所、サービスステーション、油槽所、および製油所の少なくともいずれかにおいて、固体酸系脱硫剤により炭化水素油中のベンゾチオフエン類およびジベンゾチオフエン類の全て又は一部を除去し、次いで活性炭系脱硫剤により残存するジベンゾチオフエン類の全て又は一部を除去することもできる。

また、本発明の脱硫方法は、脱硫後の炭化水素油の硫黄分が20ppb以下であることが好ましい。

### 発明の効果

[0012] 本発明の脱硫方法によれば、燃料電池の原燃料として使用する灯油などの炭化水素油を、固体酸系脱硫剤及び活性炭系脱硫剤、必要あればさらに金属系脱硫剤を組み合わせることで脱硫することにより、炭化水素油に含まれる硫黄化合物を比較的温和な条件で極めて低濃度まで効率的に除去できる。このため、燃料電池のシステムにおける脱硫設備は、高度の脱硫性能や、大規模な脱硫容量を確保しておく必要がないことから、燃料電池のシステムの起動やメンテナンスが比較的容易になり、またシステム自身を簡略化することが可能になる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明による脱硫方法においては、固体酸系脱硫剤及び活性炭系脱硫剤を適宜組み合わせ、必要であればさらに金属系脱硫剤を組み合わせることにより、燃料電池の原燃料である、ベンゾチオフェン類、ジベンゾチオフェン類を含む灯油などの炭化水素油を比較的温和な条件で効率的に脱硫することができる。

炭化水素油は、ベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類の他に、その他の微量硫黄化合物を含有する炭化水素油が、本発明の効果をj得ることがjできる。このような炭化水素油としては、燃料電池の原燃料となり得る、ベンゾチオフェン類やジベンゾチオフェン類を含有する炭化水素油であればよく、代表的には灯油が挙げられ、灯油にナフサなどの軽質な炭化水素油が配合されたかたちのもの、灯油に軽油などの重質な炭化水素油が配合されたかたちのもの、市販の灯油よりも沸点範囲の狭いもの、市販の灯油から芳香族分などの特定成分を除去したものであってもよい。

[0014] ベンゾチオフェン類は固体酸系脱硫剤により、水素なしで、加圧を必要としない常温(5~35℃)から150℃程度までの温度で効率的に除去することが可能である。温度は40~120℃程度がより好ましいが、若干寿命は短くなるものの常温でも脱硫性能を有する。

一方、ジベンゾチオフェン類、特にアルキル基の多いアルキルジベンゾチオフェン類に対して、上記固体酸系脱硫剤は活性が低く、j所望の脱硫性能を長期間維持することが困難である。このようなジベンゾチオフェン類に対しては、活性炭系脱硫剤を100℃以下の温度で使用することが効率的である。活性炭系脱硫剤はベンゾチオフェン類の除去性能は低いが、ジベンゾチオフェン類の除去性能は高い。また、その他の微量硫黄化合物については、上記固体酸系脱硫剤及び活性炭系脱硫剤で相当量除去することができるが、除去することが困難な硫黄化合物であっても、金属系脱硫剤により除去することが可能である。金属系脱硫剤を用いる場合、温度は100℃以上が好ましい。

[0015] 固体酸系脱硫剤は上記のように5~150℃程度の温度で使用することが好ましく、40~120℃で使用することがより好ましく、60~100℃で使用することが特に好ましい。活性炭系脱硫剤は100℃以下の温度、特に0~80℃で使用することが好ましい。また、金属系脱硫剤は10~300℃程度の温度、100~250℃で使用することがよ

り好ましく、120～200℃で使用することが特に好ましい。したがって、第一の脱硫剤として活性炭系脱硫剤を使用し、次いで第二の脱硫剤として固体酸系脱硫剤を使用し、必要あれば、さらに次いで第三の脱硫剤として金属系脱硫剤を用いる方法が、温度を順次上昇させれば良く、途中で冷却装置を必要としないことから、簡便であり好ましい。また、第一の脱硫剤として固体酸系脱硫剤を使用し、次いで第二の脱硫剤として活性炭系脱硫剤を使用し、必要あれば、第三の脱硫剤として金属系脱硫剤を使用しても良い。こうすることによって、固体酸系脱硫剤で、ベンゾチオフェン類のみではなく、ジベンゾチオフェン類の一部も除去し、さらに活性炭系脱硫剤で、すべてのジベンゾチオフェン類を除去するのではなく、固体酸系脱硫剤で特に除去することが困難であるアルキル基の多いアルキルジベンゾチオフェン類のみ除去するようにすることもできる。この場合に使用する金属系脱硫剤は、アルキルジベンゾチオフェン類の除去性能も有するニッケル系などの金属系脱硫剤が好ましい。

[0016] 各脱硫剤を使用する場所は、燃料電池システム内、家庭用や業務用に灯油などを配送する移動タンク貯蔵所(小型タンクローリー)、サービスステーション(燃料油販売所)、油槽所又は製油所などとするのが可能である。

燃料電池ユーザーが燃料電池専用の特別な灯油を購入することなく、灯油ストーブと同一の灯油を使用して燃料電池を運転することができるためには、すべての脱硫剤(2種類又は3種類の脱硫剤)を燃料電池システム内で使用することが好ましい。固体酸系脱硫剤及び金属系脱硫剤は加温した方が好ましいことから燃料電池のユニットの内部又は近傍に設置して燃料電池のユニットの排熱を利用することが好ましい。活性炭系脱硫剤は加熱が不要なので、燃料電池のユニットの内部又は近傍に設置する必要はなく、灯油タンクから燃料電池システムへの配管の途中に設置すれば良い。

硫黄分が0.5質量ppm以下である特殊灯油を使用することが必要な燃料電池システムにおいて、硫黄分が0.5質量ppmより大きい灯油ストーブで使用する灯油を使用したい場合でも、灯油タンクから燃料電池システムまでの間に本発明の脱硫システムを設置すれば良い。

[0017] 移動タンク貯蔵所に活性炭系脱硫剤及び／又は固体酸系脱硫剤を充填した脱硫

器を装備した場合、燃料電池に使用する灯油などの炭化水素油のみを当該脱硫器に特段の加熱装置を必要とせず、常温で通すことにより、脱硫した炭化水素油を各家庭などに設けられた燃料電池システムに供給することが可能となる。このとき、脱硫後の炭化水素油は硫黄分が大幅に低減されているので、燃料電池システムに大きな脱硫器を装備する必要がなくなるから、燃料電池システムの設置場所に制約があつて燃料電池システムの小型化を必要とする場合には特に有効である。また、各家庭などの燃料電池システムに脱硫器が既に配備されている場合には、充填された脱硫剤の寿命を長くすることが可能である。

特に、各家庭などに灯油を配送する移動タンク貯蔵所に脱硫器を装備した場合、当該脱硫器に灯油を通さなければ、従来同様に灯油ストーブで使用する灯油を同一移動タンク貯蔵所から供給することも可能である。本脱硫方法により、サービスステーションまでは灯油ストーブで使用する灯油を流通し、脱硫器を装備した小型移動タンク貯蔵所で灯油を脱硫することにより、脱硫が容易な灯油を必要な量だけ調製することが可能となる。

[0018] 燃料電池に使用する炭化水素油を専用の移動タンク貯蔵所(タンクローリー)で輸送する場合には、製油所、油槽所、サービスステーションなどで第一の脱硫剤あるいは第一の脱硫剤と第二の脱硫剤を使用して脱硫した炭化水素油を輸送することが好ましい。この場合にも、各家庭などの燃料電池システムへ配送される炭化水素油は硫黄分が大幅に低減されているので、燃料電池システムの設置場所に制約があつて燃料電池システムの小型化を必要とする場合には有効であり、また、各家庭などの燃料電池システムに配備されている脱硫剤の寿命を長くすることも可能である。

燃料電池用の特別な炭化水素油を油槽所や製油所などで製造する場合には、第一の脱硫剤あるいは第一の脱硫剤と第二の脱硫剤を油槽所や製油所などで使用することが好ましい。

[0019] また、固体酸系脱硫剤及び金属系脱硫剤は加熱して使用することが好ましいことから、燃料電池の排熱が利用できるように、燃料電池システム内で使用することが好ましい。従つて、第一の脱硫剤を油槽所や製油所、サービスステーション、或いは灯油を配送する移動タンク貯蔵所に装備した脱硫器で使用し、第二の脱硫剤、又は、第

二及び第三の脱硫剤を燃料電池の排熱を利用しながら、燃料電池システム内で使用することが好ましい。

[0020] 本発明で脱硫する炭化水素油としては、前記のように灯油、灯油とナフサの混合油、灯油と軽油の混合油、市販の灯油よりも沸点範囲の狭い灯油留分、市販の灯油から芳香族分などの特定成分を除去した灯油留分などが挙げられ、なかでも代表的な灯油は、炭素数12~16程度の炭化水素を主体とし、密度(15°C)0.790~0.850 g/cm<sup>3</sup>、沸点範囲150~320°C程度の油である。パラフィン系炭化水素を多く含むが、芳香族系炭化水素を0~30容量%程度含み、多環芳香族も0~5容量%程度含む。一般的には、灯火用及び暖房用・ちゅう(厨)房用燃料として日本工業規格JIS K2203に規定される1号灯油である。品質として、引火点40°C以上、95%留出温度270°C以下、硫黄分0.008質量%以下、煙点23mm以上(寒候用のものは21mm以上)、銅板腐食(50°C、3時間)1以下、色(セーボルト)+25以上と、規定されている。通常、硫黄分は数ppmから80ppm以下、窒素分は数ppmから10ppm程度含む。

[0021] 灯油に代表される炭化水素油に含まれる主な硫黄化合物は、ベンゾチオフェン類及びジベンゾチオフェン類であるが、チオフェン類、メルカプタン類(チオール類)、スルフィド類、ジスルフィド類、二硫化炭素などを含む場合もある。炭化水素油中の硫黄化合物の定性及び定量分析には、ガスクロマトグラフ(GC)-炎光光度検出器(Flame Photometric Detector:FPD)、GC-原子発光検出器(Atomic Emission Detector:AED)、GC-硫黄化学発光検出器(Sulfur Chemiluminescence Detector:SCD)、GC-誘導結合プラズマ質量分析装置(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer:ICP-MS)などを用いることができるが、質量ppbレベルの分析にはGC-ICP-MSの使用が最も好ましい。

[0022] ベンゾチオフェン類は、1個以上の硫黄原子を異原子として含む複素環式化合物のうち、複素環が五原子環又は六原子環で、かつ芳香族性をもち(複素環に二重結合を2個以上有し)、さらに複素環が1個のベンゼン環と縮合している硫黄化合物及びその誘導体である。ベンゾチオフェンは、チオナフテン、チオクマロンとも呼ばれ、分子式C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Sで表わせる、分子量134の硫黄化合物である。その他の代表的なベ

ンゾチオフエン類として、メチルベンゾチオフエン、ジメチルベンゾチオフエン、トリメチルベンゾチオフエン、テトラメチルベンゾチオフエン、ペンタメチルベンゾチオフエン、ヘキサメチルベンゾチオフエン、メチルエチルベンゾチオフエン、ジメチルエチルベンゾチオフエン、トリメチルエチルベンゾチオフエン、テトラメチルエチルベンゾチオフエン、ペンタメチルエチルベンゾチオフエン、メチルジエチルベンゾチオフエン、ジメチルジエチルベンゾチオフエン、トリメチルジエチルベンゾチオフエン、テトラメチルジエチルベンゾチオフエン、メチルプロピルベンゾチオフエン、ジメチルプロピルベンゾチオフエン、トリメチルプロピルベンゾチオフエン、テトラメチルプロピルベンゾチオフエン、ペンタメチルプロピルベンゾチオフエン、メチルエチルプロピルベンゾチオフエン、ジメチルエチルプロピルベンゾチオフエン、トリメチルエチルプロピルベンゾチオフエン、テトラメチルエチルプロピルベンゾチオフエンなどのアルキルベンゾチオフエン、チアクロメン(ベンゾチア- $\gamma$ -ピラン、分子式 $C_9H_8S$ 、分子量148)、ジチアナフタリン(分子式 $C_8H_6S_2$ 、分子量166)及びこれらの誘導体が挙げられる。

- [0023] ジベンゾチオフエン類は、1個以上の硫黄原子を異原子として含む複素環式化合物のうち、複素環が五原子環又は六原子環で、かつ芳香族性をもち(複素環に二重結合を2個以上有し)、さらに複素環が2個のベンゼン環と縮合している硫黄化合物及びその誘導体である。ジベンゾチオフエンはジフェニレンスルフィド、ビフェニレンスルフィド、硫化ジフェニレンとも呼ばれ、分子式 $C_{12}H_8S$ で表わせる、分子量184の硫黄化合物である。4-メチルジベンゾチオフエンや4, 6-ジメチルジベンゾチオフエンは、水素化精製における難脱硫化合物として良く知られている。その他の代表的なジベンゾチオフエン類として、トリメチルジベンゾチオフエン、テトラメチルジベンゾチオフエン、ペンタメチルジベンゾチオフエン、ヘキサメチルジベンゾチオフエン、ヘプタメチルジベンゾチオフエン、オクタメチルジベンゾチオフエン、メチルエチルジベンゾチオフエン、ジメチルエチルジベンゾチオフエン、トリメチルエチルジベンゾチオフエン、テトラメチルエチルジベンゾチオフエン、ペンタメチルエチルジベンゾチオフエン、ヘキサメチルエチルジベンゾチオフエン、ヘプタメチルエチルジベンゾチオフエン、メチルジエチルジベンゾチオフエン、ジメチルジエチルジベンゾチオフエン、トリメチルジエチルジベンゾチオフエン、テトラメチルジエチルジベンゾチオフエン、ペンタメチ

ルジエチルジベンゾチオフエン、ヘキサメチルジエチルジベンゾチオフエン、ヘプタメチルジエチルジベンゾチオフエン、メチルプロピルジベンゾチオフエン、ジメチルプロピルジベンゾチオフエン、トリメチルプロピルジベンゾチオフエン、テトラメチルプロピルジベンゾチオフエン、ペンタメチルプロピルジベンゾチオフエン、ヘキサメチルプロピルジベンゾチオフエン、ヘプタメチルプロピルジベンゾチオフエン、メチルエチルプロピルジベンゾチオフエン、ジメチルエチルプロピルジベンゾチオフエン、トリメチルエチルプロピルジベンゾチオフエン、テトラメチルエチルプロピルジベンゾチオフエン、ペンタメチルエチルプロピルジベンゾチオフエン、ヘキサメチルエチルプロピルジベンゾチオフエンなどのアルキルジベンゾチオフエン、チアントレン(ジフェニレンジスルフィド、分子式 $C_{12}H_8S_2$ 、分子量216)、チオキサンテン(ジベンゾチオピラン、ジフェニルメタンスルフィド、分子式 $C_{13}H_{10}S$ 、分子量198)及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0024] チオフエン類は、1個以上の硫黄原子を異原子として含む複素環式化合物のうち、複素環が五原子環又は六原子環で、かつ芳香族性をもち(複素環に二重結合を2個以上有し)、さらに複素環がベンゼン環と縮合していない硫黄化合物及びその誘導体である。複素環同士が縮合した化合物も含む。チオフエンは、チオフランとも呼ばれ、分子式 $C_4H_4S$ で表わせる、分子量84.1の硫黄化合物である。その他の代表的なチオフエン類として、メチルチオフエン(チオトレン、分子式 $C_5H_6S$ 、分子量98.2)、チアピラン(ペンチオフエン、分子式 $C_5H_6S$ 、分子量98.2)、チオフテン(分子式 $C_6H_4S_2$ 、分子量140)、テトラフェニルチオフエン(チオネサル、分子式 $C_{20}H_{20}S$ 、分子量388)、ジチエニルメタン(分子式 $C_9H_8S_2$ 、分子量180)及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0025] チオフエン類もベンゾチオフエン類も硫黄原子を異原子として含む複素環の反応性が高く、固体酸系脱硫剤存在下で、複素環の解裂や複素環と芳香環との反応、或いは、分解が容易に起こる。ジベンゾチオフエン類はチオフエン環の両側にベンゼン環が結合していることから、チオフエン類やベンゾチオフエン類に比べて反応性が低い。トリメチルジベンゾチオフエン、テトラメチルジベンゾチオフエン、ペンタメチルジベンゾチオフエンなどのアルキル基を多く有するジベンゾチオフエン類は、固体酸系脱硫

剤による除去が特に困難である。

[0026] また、メルカプタン類は、メルカプト基(-SH)を有する硫黄化合物RSH(Rはアルキル基やアリアル基などの炭化水素基)であり、チオール又はチオアルコールとも呼ばれる。メルカプト基は反応性が高く、特に金属と容易に反応する。代表的なメルカプタン類として、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン(異性体を含む)、ブチルメルカプタン(ターシャリーブチルメルカプタンなどの異性体を含む)、ペンチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ヘプチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ノニルメルカプタン、デシルメルカプタンやチオフェノール類Ar-SH(Arはアリアル基)などが挙げられる。

[0027] スルフィド類は、チオエーテルとも呼ばれ、硫化アルキル及び硫化アリアルルの総称であり、一般式R-S-R'(R及びR'はアルキル基やアリアル基などの炭化水素基)で表わされる硫黄化合物である。硫化水素の水素2原子をアルキル基などで置換した形の化合物である。スルフィド類は、鎖状スルフィド類と環状スルフィド類に分けられる。鎖状スルフィド類は、スルフィド類のうち、硫黄原子を異原子として含む複素環をもたない硫黄化合物である。代表的な鎖状スルフィド類として、ジメチルスルフィド、メチルエチルスルフィド、メチルプロピルスルフィド、ジエチルスルフィド、メチルブチルスルフィド、エチルプロピルスルフィド、メチルペンチルスルフィド、エチルブチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、メチルヘキシルスルフィド、エチルペンチルスルフィド、プロピルブチルスルフィド、メチルヘプチルスルフィド、エチルヘキシルスルフィド、プロピルペンチルスルフィド、ジブチルスルフィドなどが挙げられる。環状スルフィド類は、スルフィド類のうち、1個以上の硫黄原子を異原子として含む複素環をもち、芳香族性をもたない(五原子環又は六原子環で、かつ二重結合を2個以上もつ複素環をもたない)硫黄化合物である。代表的な環状スルフィド類として、テトラヒドロチオフェン(硫化テトラメチレン、分子式 $C_4H_8S$ 、分子量88.1)、メチルテトラチオフェンなどが挙げられる。

[0028] ジスルフィド類は、二硫化物のことである。二硫化アルキル及び二硫化アリアルルの総称であり、一般式R-S-S-R'(R及びR'はアルキル基などの炭化水素基)で表わされる硫黄化合物である。R及びR'を構成する炭化水素基の炭素数の和は2~8個が

好ましく、具体的には、ジメチルジスルフィド、メチルエチルジスルフィド、メチルプロピルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、メチルブチルジスルフィド、エチルプロピルジスルフィド、メチルペンチルジスルフィド、エチルブチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、メチルヘキシルジスルフィド、エチルペンチルジスルフィド、プロピルブチルジスルフィド、メチルヘプチルジスルフィド、エチルヘキシルジスルフィド、プロピルペンチルジスルフィド、ジブチルジスルフィドなどの鎖状ジスルフィドなどが例示できる。

[0029] 燃料電池の原燃料として灯油などの炭化水素油を用いる場合、炭化水素油に含まれる硫黄は、水素製造過程で改質触媒の触媒毒であるから、改質触媒に接する前に厳しく除去する必要がある。脱硫後の硫黄分として、50質量ppb以下、好ましくは20質量ppb以下、さらに好ましくは5質量ppb以下にする。

[0030] 本発明の脱硫方法は、硫黄化合物を極めて微量濃度まで低減することができる。移動タンク貯蔵所、サービスステーション、油槽所又は製油所で第一の脱硫剤として活性炭系脱硫剤を使用し、比較的除去することが困難であるジベンゾチオフェン類、特にアルキル基の多いアルキルジベンゾチオフェン類を除去すれば、家庭用や業務用などの定置式燃料電池又は可動式(例えば、燃料電池自動車など)の燃料電池システム内において第二の脱硫剤、必要あればさらに第三の脱硫剤を使用することにより、少ない脱硫剤、コンパクトな設備で、容易に硫黄分を50質量ppb以下、さらに20質量ppb以下、さらに5質量ppb以下にすることもできる。

[0031] 本発明で使用する固体酸系脱硫剤は、炭化水素油中の硫黄化合物同士及び／又は硫黄化合物と芳香族炭化水素との反応(すなわち、チオフェン環とベンゼン環の反応など)を触媒して重質な硫黄化合物の生成を促進し、さらに炭化水素油中の硫黄化合物、特に生成した重質な硫黄化合物を吸着する吸着剤も兼ねるものである。なお、本発明における硫黄化合物の重質化は、硫黄化合物同士、あるいは主にチオフェン環とベンゼン環との反応であるから、ナフサに含まれる硫黄化合物をアルキル化剤(オレフィンなど)の存在下に固体酸でアルキル化して重質化する方法とは異なるものであり、本発明においては、オレフィンなどの特段のアルキル化剤は必要としない。

[0032] 固体酸系脱硫剤として具体的には、ゼオライト、シリカ・アルミナ、活性白土などの

固体酸のほかに、硫酸根ジルコニア、硫酸根アルミナ、硫酸根酸化すず、硫酸根酸化鉄、タングステン酸ジルコニア、タングステン酸酸化すずなどの固体超強酸も挙げることができる。

固体酸系脱硫剤は、好ましくは、プロトンタイプのフォージャサイト型ゼオライト、プロトンタイプのモルデナイト及びプロトンタイプのβゼオライトの中から選ばれる少なくとも1種のゼオライトである。特には、これらのゼオライトは、シリカ/アルミナ比が小さい方が吸着サイトとなる酸量が多いことから、シリカ/アルミナ比が100mol/mol以下であることが好ましく、さらには30mol/mol以下である好ましい。

[0033] ゼオライトは、一般式： $xM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ （ここで、nは陽イオンMの価数、xは1以下の数、yは2以上の数、zは0以上の数）で表される結晶性含水アルミノシリケートの総称である。ゼオライトの構造は、International Zeolite Association (IZA) のStructure Commissionのホームページ<http://www.iza-structure.org/>などに詳しく示されているが、Si又はAlを中心とする $SiO_4$ 又は $AlO_4$ の四面体構造が三次元的に規則正しく配列した構造である。 $AlO_4$ の四面体構造は負に帯電しているため、アルカリ金属やアルカリ土類金属等の電荷補償陽イオンを細孔や空洞内に保持している。電荷補償陽イオンは、プロトン等の別の陽イオンと容易に交換することが可能である。また、酸処理等により、 $SiO_2/Al_2O_3$ モル比が高まり、酸強度が増加して固体酸量が減少する。硫黄化合物の吸着には酸強度はあまり影響しないので、固体酸量を低下させないことが好ましい。

[0034] フォージャサイト型ゼオライト(FAU)は、骨格構造の構成単位が4員環、6員環及び6員二重環である。マイクロ細孔は三次元構造であり、入口は非平面12員環で形成された円形で、結晶系は立方晶である。フォージャサイト型の天然ゼオライトであるホージャス石は、分子式 $(Na_{29}, Ca, Mg)_{29} \cdot Al_{58} Si_{134} O_{384} \cdot 240H_2O$ などで表わされ、マイクロ細孔径が $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$ 、単位胞の大きさが $24.74 \text{ \AA}$ である。フォージャサイト型の合成ゼオライトとしては、X型とY型が存在する。NaX型ゼオライトは $Na_{88} [(AlO_2)_8 (SiO_2)_{104}] \cdot 220H_2O$ などで示され、有効直径 $10 \text{ \AA}$ 程度までの分子を吸着可能である。NaY型ゼオライトは、有効直径 $8 \text{ \AA}$ 程度までの分子を吸着可能である。本発明に好ましく用いられるフォージャサイト型ゼオライトは、一般式： $xNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2$

で表され、好ましくは $X < 1$ 、かつ、 $y < 100$ 、特に好ましくは、 $X < 0.1$ 、かつ、 $y < 100$ 、更に特に好ましくは、 $X < 0.1$ 、かつ、 $y < 30$ が用いられる。 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、100mol/mol以下が好ましく、特には30mol/mol以下、更には10mol/mol以下が好ましく用いられる。ナトリウムなどのプロトン以外の陽イオン含有量は5質量%以下が好ましく、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下が用いられる。

[0035] モルデナイト(MOR)は、骨格構造の構成単位が4員環、5員環及び8員環である。マイクロ細孔は一次元構造及び三次元構造であり、入口は非平面12員環及び8員環で形成された楕円形で、結晶系は斜方晶である。天然ゼオライトであるモルデナイトとしては、モルデンフッ石があり、分子式 $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ などで表わされ、マイクロ細孔径が12員環で $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ の一次元構造と8員環で $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ の三次元構造の二つのチャンネルをもち、両者は連結しており、単位胞の大きさは $18.1 \times 20.5 \times 7.5 \text{ \AA}$ である。モルデナイトは、合成ゼオライトとしても存在する。Naモルデナイトは、有効直径 $7 \text{ \AA}$ 程度までの分子を吸着可能である。本発明に好ましく用いられるモルデナイトは、一般式： $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ で表され、 $X < 1$ 、かつ、 $y < 100$ 、特に好ましくは、 $X < 0.1$ 、かつ、 $y < 30$ で表される。 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、100mol/mol以下が好ましく、特には30mol/mol以下、更には10mol/mol以下が好ましく用いられる。ナトリウムなどのプロトン以外の陽イオン含有量は5質量%以下が好ましく、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下が用いられる。

[0036]  $\beta$ ゼオライト(BEA)は、骨格構造の構成単位が4員環、5員環及び6員環である。マイクロ細孔は二次元構造であり、入口は非平面12員環で形成された円形で、結晶系は正方晶である。Beta polymorph Aは、分子式 $\text{Na}_7 \cdot \text{A} \text{Si}_{17}\text{O}_{57}$ などで表わされ、マイクロ細孔径が $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ 及び $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ 、単位胞の大きさが $12.661 \times 12.661 \times 26.406 \text{ \AA}$ である。 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、100mol/mol以下が好ましく、特には30mol/mol以下、更には10mol/mol以下が好ましく用いられる。ナトリウムなどのプロトン以外の陽イオン含有量は5質量%以下が好ましく、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下が用いられる。

[0037] 本発明に用いられるゼオライトの電荷補償陽イオンは、プロトン、つまり水素であり、

ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどのプロトン以外の陽イオン含有量は5質量%以下が好ましく、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

[0038] 本発明に用いられるゼオライト結晶の性状としては、結晶化度は80%以上、特に90%以上が好ましく、結晶子径は5  $\mu\text{m}$ 以下、特に1  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、また、平均粒子径は30  $\mu\text{m}$ 以下、特に10  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに比表面積は300 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特には400 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

[0039] 固体超強酸触媒とは、ハメット(Hammett)の酸度関数H0が-11.93である100%硫酸よりも酸強度が高い固体酸からなる触媒をいい、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデン、鉄等の水酸化物又は酸化物、或いはグラファイト、イオン交換樹脂等からなる担体に、硫酸根、五フッ化アンチモン、五フッ化タンタル、三フッ化ホウ素等を付着或いは担持したもの、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化第二スズ( $\text{SnO}_2$ )、チタニア( $\text{TiO}_2$ )又は酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )等に酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )を担持したもの、さらにはフッ素化スルホン酸樹脂等を例示することができる。この中でも、特に、本出願人が先に提案したジルコニア、アルミナ、酸化すず、酸化鉄又はチタニアを硫酸で処理した硫酸根ジルコニア、硫酸根アルミナ、硫酸根酸化すず、硫酸根酸化鉄、硫酸根チタニア、或いは、複数の金属水酸化物及び/又は水和酸化物を混練混合して焼成するなどしたタングステン酸ジルコニア、タングステン酸酸化すずなどを用いることが好適である。(例えば、特公昭59-6181号公報、特公昭59-40056号公報、特開平04-187239号公報、特開平04-187241号公報、特許2566814号公報、特許2992972号公報、特許3251313号公報、特許3328438号公報、特許3432694号公報、特許3517696号公報、特許3553878号公報、特許3568372号公報参照。)

[0040] 酸強度(H0)とは、触媒表面の酸点が塩基にプロトンを与える能力あるいは塩基から電子対を受け取る能力で定義され、pKa値で表わされるものであり、既知の指示薬法あるいは気体塩基吸着法等の方法で測定することができる。例えば、pKa値が既知の酸塩基変換指示薬を用いて、固体酸系脱硫剤の酸強度を、直接、測定することができる。p-ニトロトルエン(pKa値;-11.4)、m-ニトロトルエン(pKa値;-12.0)、p-

ニトロクロロベンゼン(pKa値;-12.7)、2,4-ジニトロトルエン(pKa値;-13.8)、2,4-ジニトロフルオロベンゼン(pKa値;-14.5)、1,3,5-トリクロロベンゼン(pKa値;-16.1)等の乾燥シクロヘキサンあるいは塩化スルフル溶液に触媒を浸漬し、触媒表面上の指示薬の酸性色への変色を観察したら、酸性色に変色するpKa値と同じかそれ以下の値である。触媒が着色している場合には、指示薬による測定ができないので、ブタン、ペンタンの異性化活性から推定できることが報告されている[“Studies in Surface Science and Catalysis” Vol.90, ACID-BASE CATALYSIS II, p.507 (1994)]。

[0041] 固体酸系脱硫剤は、上述のゼオライトや固体超強酸触媒をそのまま用いることもできるが、これらのゼオライトや固体超強酸触媒を30質量%以上、特に60質量%以上含む成形体が好ましく用いられる。形状としては、硫黄化合物の濃度勾配を大きくするため、流通式の場合には脱硫剤を充填した容器前後の差圧が大きくなる範囲で小さい形状、特に球状が好ましい。球状の場合の大きさは、直径が0.5~5mm、特に1~3mmが好ましい。円柱状の場合には、直径が0.1~4mm、特に0.12~2mmで、長さは直径の0.5~5倍、特に1~2倍が好ましい。

[0042] 固体酸系脱硫剤の比表面積は、固体超強酸触媒の場合も含めて、硫黄化合物の吸着容量に大きく影響するので、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、さらには $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。細孔直径 $10\text{\AA}$ 以下の細孔容積は、硫黄化合物の吸着容量を大きくするために、 $0.10\text{ml}/\text{g}$ 以上、特に $0.20\text{ml}/\text{g}$ 以上とすることが好ましい。また、細孔直径 $10\text{\AA}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下の細孔容積は、硫黄化合物の細孔内拡散速度を大きくするために、 $0.05\text{ml}/\text{g}$ 以上、特に $0.10\text{ml}/\text{g}$ 以上とすることが好ましい。細孔直径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の細孔容積は、成形体の機械的強度を高くするために、 $0.3\text{ml}/\text{g}$ 以下、特に $0.25\text{ml}/\text{g}$ 以下とすることが好ましい。なお、通常、比表面積、全細孔容積は、窒素吸着法により、マクロ孔容積は水銀圧入法により測定される。窒素吸着法は簡便で、一般に用いられており、様々な文献に解説されている。例えば、鷺尾一裕:島津評論, 48 (1), 35-49 (1991)、ASTM (American Society for Testing and Materials) Standard Test Method D 4365-95 などである。

[0043] ゼオライトを成形品として使用する場合には、特開平4-198011号公報に記載のよ

うに、半製品を成形した後、乾燥及び焼成しても良いし、ゼオライト粉末に必要な応じてバインダー(粘結剤)を混合して、成形した後、乾燥及び焼成しても良い。

[0044] バインダーとしては、たとえば、アルミナ、スメクタイトなどの粘土、水ガラス等の無機質系粘結剤などが例示される。これらの粘結剤は、成形できる程度に使用すればよく、特に限定されるものではないが、原料に対して通常0.05～30質量%程度が使用される。シリカ、アルミナ、他のゼオライトなどの無機微粒子や活性炭などの有機物を混合して、ゼオライトが吸着しにくい硫黄化合物の吸着性能を向上したり、メソ孔及びマクロ孔の存在量を増やしたりして硫黄化合物の拡散速度を向上しても良い。また、金属との複合化により吸着性能を向上させても良い。粒子の場合、通常、主に平均直径0.8～1.7mmの不定形であり、担体の破壊強度が3.0kg/ペレット以上、特に3.5kg/ペレット以上であることが吸着剤の割れを生じないので好ましい。通常、破壊強度は、木屋式錠剤破壊強度測定器(富山産業株式会社)等の圧縮強度測定器により測定される。

[0045] 活性炭系脱硫剤としては、本出願人が先に提案した炭素材料を含む脱硫剤を用いることが好適である。(国際公開特許WO03/097771参照。)

炭素材料として、比表面積は500m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、2000m<sup>2</sup>/g以上がさらに好ましく、また、マイクロポア比表面積S<sub>micro</sub>[m<sup>2</sup>/g]、マイクロポア外部細孔容積V<sub>ext</sub>[cm<sup>3</sup>/g]及びマイクロポア外部比表面積S<sub>ext</sub>[m<sup>2</sup>/g]が、次の式(1)を満足することが好ましい。

$$S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}} > 3.0 \quad \dots \quad (1)$$

[0046] 炭素材料は、比表面積が大きく、なおかつ、細孔径20～500Å程度のメソポアを十分に有することが好ましい。炭素材料の解析で用いられる比表面積、細孔径及び細孔容積などのパラメータ測定は、一般に、ガス分子と固体表面との間に働く分子間力に基づく物理吸着を利用したガス吸着法、特に窒素吸着法が用いられる。炭素材料は、平均細孔径が20Å以下のものが多いのでその解析には注意を要する。

[0047] 一般によく使用されるBET(Brunauer-Emmett-Teller)法は、次式(2)に基づいて炭素材料の比表面積を求める方法である。

$$x/V/(1-x) = 1/V_m/CB + (CB-1)x/V_m/CB \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 $x$ は相対圧、 $V$ は相対圧が $x$ である時の吸着量、 $V_m$ は単分子層吸着量、そして、 $C_B$ は定数( $>0$ )である。すなわち、BET法では定数 $C_B$ は正の値である必要があり、負となる場合は適当ではない。

定数 $C_B < 0$ となった場合には、Langmuir法で比表面積、細孔径、細孔容積などのパラメータを求める場合が多い。Langmuir法では、次式(3)に基づいて炭素材料の比表面積が求められる。

$$x/V = x/V_m + 1/V_m / C_L \quad \dots \quad (3)$$

ここで、 $x$ は相対圧、 $V$ は相対圧が $x$ である時の吸着量、 $V_m$ :単分子層吸着量、そして、 $C_L$ は定数( $>0$ )である。それゆえ、Langmuir法でも定数 $C_L$ が負となる場合は適当ではない。

[0048] また、 $t$ プロット法によりマイクロポアの定量化が可能である。 $t$ プロット法では、横軸に吸着層の厚さ $t$ (相対圧の関数)、縦軸に吸着量を取り、吸着層の厚さ $t$ に対する炭素材料の吸着量の変化をプロットする。プロットされた特性において、 $t$ プロットの傾きが連続的に小さくなる吸着層の厚さ領域 $t_B$ が存在する。この領域 $t_B$ では、多分子層吸着の進行に伴い、微細孔(マイクロポア)が吸着ガス(窒素)に満たされ、表面として寄与しなくなる。この現象は、吸着層の厚さ領域 $t_B$ でマイクロポアの充填が起こっていることに起因するので、吸着層の厚さ $t$ が領域 $t_B$ 付近よりも小さい領域及び大きい領域では、ガス分子のマイクロポアへの充填や毛管凝縮は起こっていないため、 $t$ プロットの傾きは一定となる。それゆえ、吸着層の厚さ $t$ が領域 $t_B$ よりも大きい領域、すなわちガス分子のマイクロポアへの充填が終了した領域で直線を引くと、その傾きから炭素材料のマイクロポア以外の表面として寄与する部分の比表面積(外部比表面積)が求まる。また、吸着層の厚さ $t$ が領域 $t_B$ よりも大きい領域で引かれた直線の縦軸の切片を液体に換算すれば、マイクロポア容積が求まる。

[0049] 以上のことをまとめると、炭素材料の吸着量 $V$ 、マイクロポア外部比表面積 $S_{ext}[m^2/g]$ 、マイクロポア比表面積 $S_{micro}[m^2/g]$ 、マイクロポア容積 $V_{micro}[cm^3/g]$ 及びマイクロポア外部細孔容積 $V_{ext}[cm^3/g]$ は次の式(4)~(8)で求められる。

$$V = \alpha t + \beta \quad (t > t_B) \quad \dots \quad (4)$$

$$S_{ext} = \alpha \times 103 \times D \quad \dots \quad (5)$$

$$V_{\text{micro}} = \beta \times D \quad \dots \quad (6)$$

$$S_{\text{micro}} = S_a - S_{\text{ext}} \quad \dots \quad (7)$$

$$V_{\text{ext}} = V_a - V_{\text{micro}} \quad \dots \quad (8)$$

ここで、 $\alpha$  [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}/\text{nm}$ ]は吸着層の厚さ $t$ が領域 $t_B$ よりも大きい領域における $t$ プロットの直線の傾き、 $\beta$  [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ ]は吸着層の厚さ $t$ が領域 $t_B$ よりも大きい領域における $t$ プロットの直線の縦軸との切片、 $D$ は密度変換係数(ガスとして窒素使用時は0.001547) [ $\text{cm}^3_{\text{liq}}/\text{cm}^3(\text{STP})$ ]、 $S_a$ は全比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]、 $V_a$ は全細孔容積 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]である。ただし、 $S_a$ は先に述べたBET法やLangmuir法などで求めた全比表面積である。 $V_a$ は、飽和蒸気圧に近い圧力における吸着ガス量を液体に換算した値と定義することが可能であり、例えば、相対圧0.95の時の吸着量 [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ ]に $D$ を掛けた値である。

[0050] 炭素材料の多くは、マイクロポアが大部分であり、マイクロポア外部のメソポアはほとんど存在しない。しかしながら、微量のメソポアが硫黄化合物の吸着に大きく影響することを見出した。本発明者は、メソポアの影響を表す指標として、 $2 \times V_{\text{ext}}/S_{\text{ext}}$ の値を用いることを見出した。 $2 \times V_a/S_a$ という値は細孔が円筒形であると仮定した場合の平均細孔半径( $D_a/2$ )を表す。つまり、 $2 \times V_{\text{ext}}/S_{\text{ext}}$ はメソポアの平均細孔半径( $D_{\text{ext}}/2$ )に近い値を表す指標である。硫黄化合物の吸着には、炭素材料のマイクロポア比表面積とメソポア平均細孔径が大きいほど良く、両者の積( $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}}/S_{\text{ext}}$ )の値が大きいほど、好ましくは $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である炭素材料の吸着性能が優れている。この原因は明らかではないが、単純にメソポアの量でなく、硫黄化合物の吸着により閉塞することのない十分な径のメソポアが必要であることを表しているものと考えられる。

[0051] 活性炭系脱硫剤には、遷移金属及び/又は遷移金属酸化物を担持しても良い。遷移金属の種類としては、銀、水銀、銅、カドミウム、鉛、モリブデン、亜鉛、コバルト、マンガン、ニッケル、白金、パラジウム、鉄を挙げることができる。

[0052] 活性炭系脱硫剤は、粒状、繊維状、粉末又は成形品のいずれでも使用することが可能であるが、活性炭の成形品として使用することが好ましい。形状は、粒状、ハニカム状、マット状、フェルト状などとすることができる。通常、主に平均直径0.8~1.7m

mの不定形である。担体の破壊強度が3.0kg/ペレット以上、特に3.5kg/ペレット以上であることが吸着剤の割れを生じないので好ましい。

- [0053] 金属系脱硫剤としては、アルミナなどの多孔質担体に金属成分を担持したもの、アルミナなどと金属成分を混合した後に成形品としたものなどが用いることができる。金属の種類としては、銀、水銀、銅、カドミウム、鉛、モリブデン、亜鉛、コバルト、マンガン、ニッケル、白金、パラジウム、鉄やこれらの酸化物を用いることができる。安全性や経済性などから、好ましいのは銅、亜鉛、ニッケルである。中でも銅は、安価な上に、常温付近から300°C程度の広い温度範囲で、また還元を行わない酸化銅の状態のまま、かつ、水素非存在下でも硫黄化合物の吸着に優れた性能を示すので特に好ましい。多孔質担体に銅成分が担持された比表面積150m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは200m<sup>2</sup>/g以上の吸着剤を用いることができる。特に、本出願人が先に提案した酸化銅系脱硫剤を用いることが好適である。(特許3324746参照。)
- [0054] スルフィド類や二硫化炭素など比較的反応性の低い硫黄化合物を含む場合には、ニッケル系脱硫剤を用いることが好ましい。ニッケル系脱硫剤は、使用前に水素雰囲気下で還元処理したものが特に好ましい。スルフィド類や二硫化炭素は、灯油中には含まれたとしても、一般にごく僅かであるので、ニッケル系脱硫剤は少量で十分である。また、ニッケル系脱硫剤は150°C以上の高温でなければ脱硫活性は極めて低いが、常温においてもごく僅かの脱硫性能を有する。起動の際など温度が低い状態でも、もともと灯油に含まれるスルフィド類や二硫化炭素はごく僅かであるので、少量の脱硫剤で十分なレベルまで脱硫することが可能である。
- [0055] 2種類又は3種類の脱硫剤と炭化水素油とを接触させる方法は、回分式(バッチ式)でも流通式でも良いが、成形された脱硫剤の充填層に炭化水素油を通す流通式がより好ましい。
- [0056] 流通式の場合、接触させる条件としては、圧力は、0(常圧)~50kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0(常圧)~10kg/cm<sup>2</sup>G、特に0.1~3kg/cm<sup>2</sup>Gが好ましい。流量は、LHSVで0.1~100hr<sup>-1</sup>、特に0.5~20hr<sup>-1</sup>が好ましい。脱硫処理を行う温度は、固体酸系脱硫剤は5~150°Cが好ましく、40~120°Cがより好ましく、60~100°Cが特に好ましい。活性炭系脱硫剤は100°C以下、特に0~80°Cが好ましい。また、金

属系脱硫剤は10～300℃が好ましく、100～250℃がより好ましく、120～200℃が特に好ましい。移動タンク貯蔵所上で脱硫処理を行う温度は、火災などの危険性を無くするため特段の加熱装置を使用せず、常温で行うことが特に好ましい。

[0057] 吸着剤は、吸着剤の前処理として、吸着している微量の水分を予め除去することが好ましい。水分が吸着していると、硫黄化合物の吸着を阻害するばかりか、炭化水素導入開始直後に吸着剤から脱離した水分が炭化水素に混入する。固体酸系脱硫剤は130～500℃、好ましくは350～450℃程度で乾燥することが好ましい。活性炭系脱硫剤は、空気などの酸化雰囲気下ならば100～200℃程度で乾燥することが好ましい。200℃以上では酸素と反応して質量が減少するので好ましくない。一方、窒素などの非酸化雰囲気下では100～800℃程度で乾燥することが可能である。400～800℃で熱処理を行うと、有機物や含有酸素が除去され、吸着性能が向上するので特に好ましい。金属系脱硫剤は、100～200℃程度で乾燥することが好ましい。

[0058] 本脱硫システムの構成としては、各脱硫剤の順番は、第1に活性炭系脱硫剤、第2に固体酸系脱硫剤、第3に金属系脱硫剤とすることが特に好ましい。活性炭系脱硫剤は100℃以下、特には0～80℃が好ましいことから、最上流に配置することが好ましい。固体酸系脱硫剤及び金属系脱硫剤は、加温した方が好ましいことから、燃料電池及び水素含有ガスを発生する改質器などの排熱を利用することが好ましい。固体高分子形燃料電池の場合には80℃前後の排熱が得られるので、当該排熱を固体酸系脱硫剤の加熱に利用することが好ましい。また、固体高分子形燃料電池に限らず、貯湯槽を有する燃料電池ならば、お湯を固体酸系脱硫剤の加熱に利用することが好ましい。金属系脱硫剤は、一般に、常温より高温、100℃以上の高温で使用することが特に好ましいので、400～800℃と高温である改質反応器の直前に配置することが好ましい。

[0059] 脱硫剤として活性炭系脱硫剤と固体酸系脱硫剤の2種類を常温で使用する場合、通す順番は、第1に活性炭系脱硫剤、第2に固体酸系脱硫剤とすることが好ましい。活性炭系脱硫剤は反応を伴わない物理吸着剤であるので硫黄分が高いほど吸着容量が大きいことから、硫黄分の高い上流側の方が好ましい。また、固体酸系脱硫剤はジベンゾチオフェン類も若干吸着するので、活性炭系脱硫剤からジベンゾチオフェン

類が多少漏れた場合でも除去することが可能である。

[0060] 灯油などの炭化水素油に含まれる硫黄化合物のタイプは、ベンゾチオフェン類、ジベンゾチオフェン類及びその他の微量硫黄化合物に大きく分類することができる。市販の灯油に含まれるそれぞれの比率は、各製油所及び季節によっても異なるが、ジベンゾチオフェン類は0～3割程度であり、残りの大部分がベンゾチオフェン類である。

特にジベンゾチオフェン類の除去が困難であることから、ジベンゾチオフェン類の除去を、製油所、油槽所、サービスステーション、移動タンク貯蔵所上などのスペースや用役を十分に確保可能な場所で、活性炭系脱硫剤を用いて最初に行うことが好ましい。活性炭系脱硫剤は、芳香族溶剤などで洗浄することにより再生が可能であることから、適宜再生を行うことがより好ましい。

ジベンゾチオフェン類を除去した炭化水素油は、固体酸系脱硫剤などで容易に硫黄分50質量ppb以下まで脱硫することが可能である。さらに、残存した硫黄化合物については、次いで金属系脱硫剤で除去することが好ましい。固体酸系脱硫剤で処理した後に金属系脱硫剤で処理することにより、大部分の硫黄化合物は固体酸系脱硫剤で除去されていることから、金属系脱硫剤は少量の使用で良い。固体酸系脱硫剤の量は、例えば1年間の燃料電池の運転に必要な炭化水素油を脱硫するのに十分な量とし、1年毎に交換すれば良い。

[0061] 以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

#### 実施例 1

[0062] 灯油(ジャパンエナジー社製)は、沸点範囲158.5～270.0℃、5%留出点170.5℃、10%留出点175.0℃、20%留出点181.5℃、30%留出点188.0℃、40%留出点194.5℃、50%留出点202.5℃、60%留出点211.0℃、70%留出点221.0℃、80%留出点232.0℃、90%留出点245.5℃、95%留出点256.5℃、97%留出点263.5℃、密度(15℃)0.7982g/ml、芳香族分17.5容量%、飽和分82.5容量%、硫黄分13.6ppm、軽質硫黄化合物(ベンゾチオフェンよりも軽質の硫黄化合物)に由来する硫黄分16ppb、ベンゾチオフェン類(ベンゾチオフェン及びベ

ンゾチオフエンよりも重質でありジベンゾチオフエンよりも軽質の硫黄化合物)に由来する硫黄分9.6ppm、ジベンゾチオフエン類(ジベンゾチオフエン及びジベンゾチオフエンよりも重質の硫黄化合物)に由来する硫黄分4.0ppm、窒素分1ppm以下のものを使用した。

[0063] 固体酸系脱硫剤として硫酸根ジルコニア・アルミナ(比表面積 $162\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.305\text{ml}/\text{g}$ 、中央細孔径 $56.4\text{\AA}$ 、ジルコニア59質量%、アルミナ31質量%、硫黄2.9質量%)を用い、活性炭系脱硫剤として繊維状活性炭(クラレケミカル社製FR-25、比表面積 $S_a:2749\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $V_a:0.96\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均細孔直径 $D_a:14\text{\AA}$ 、マイクロポア比表面積 $S_{\text{micro}}:2741\text{m}^2/\text{g}$ 、マイクロポア容積 $V_{\text{micro}}:0.94\text{cm}^3/\text{g}$ 、マイクロポア外部比表面積 $S_{\text{ext}}:8\text{m}^2/\text{g}$ 、マイクロポア外部細孔容積 $V_{\text{ext}}:0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{micro}}\times 2\times V_{\text{ext}}/S_{\text{ext}}:8.8\text{cm}^3/\text{g}$ )を用いた。

[0064] 繊維状活性炭を、長さ600mm、内容積54mlのカラム2本に13.7gを充填した。また、硫酸根ジルコニア・アルミナを、長さ300mm、内容積27mlのカラムに25g充填した。さらに、上流側に繊維状活性炭を充填したカラムを直列に配置し、さらにその下流側に硫酸根ジルコニア・アルミナを充填したカラムを配置して接続した。繊維状活性炭は常温(約 $20^\circ\text{C}$ )のまま、硫酸根ジルコニア・アルミナは $70^\circ\text{C}$ に加熱し、灯油を $1\text{ml}/\text{min}$ で8時間通した。カラムから流出した灯油の硫黄分は定量下限(20ppb)以下~39ppbであり長時間に渡って硫黄分が除去されていた。硫黄分が定量下限以下の灯油に残存した硫黄化合物は、ベンゾチオフエンよりも軽質の硫黄化合物のみであった。

なお、硫黄分は燃料酸化-紫外蛍光法硫黄分析装置を用いて、硫黄化合物のタイプはガスクロマトグラフ-誘導結合プラズマ質量分析装置(Gas Chromatograph Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer:GC-ICP-MS)を用いて分析した。

## 実施例 2

[0065] 実施例1の2種類のカラムに加えて、酸化銅系脱硫剤(比表面積 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.380\text{ml}/\text{g}$ 、銅7.5質量%、活性アルミナ担体)を長さ300mm、内容積27mlのカラムに13.8gを充填した。上流から第一の脱硫剤として繊維状活性炭を充填したカラム2本、次に第二の脱硫剤として硫酸根ジルコニア・アルミナを充填したカラム

ム1本、さらに最下流の第三の脱硫剤として酸化銅系脱硫剤を充填したカラム1本を直列に配置して接続した。繊維状活性炭は常温(約20℃)のまま、硫酸根ジルコニア・アルミナ及び酸化銅系脱硫剤は70℃に加熱し、灯油を1ml/minで8時間通した。カラムから流出した灯油の硫黄分は定量下限(20ppb)以下であり長時間に渡って硫黄分が除去されていた。

### 比較例1

- [0066] 繊維状活性炭を、長さ300mm、内容積27mlのカラム1本に2.7gを充填した。常温(約30℃)のまま、灯油を1ml/minで8時間通した。カラムから流出した灯油は、ジベンゾチオフエン類は除去されていたが、初期からベンゾチオフエン類の大部分が残存していた。硫黄分は7時間後には10.9質量ppmとなり、この時のベンゾチオフエン類残存濃度は8.9質量ppmであった。繊維状活性炭単独では、ベンゾチオフエン類を全く除去できないことがわかる。

### 比較例2

- [0067] 繊維状活性炭を、長さ292mm、内容積2Lのカラム4本に0.88kgを充填した。常温(10~20℃)のまま、灯油を1g/minで44日間通した。カラムから流出した灯油は、ジベンゾチオフエン類は除去されていたが、初期からベンゾチオフエン類の大部分が残存していた。硫黄分は2日後には9.3質量ppm、44日後にも9.1質量ppmであり、ベンゾチオフエン類残存濃度は8.9質量ppmであった。繊維状活性炭単独では、ジベンゾチオフエン類は除去できるが、ベンゾチオフエン類を全く除去できないことがわかる。

### 比較例3

- [0068] 硫酸根ジルコニア・アルミナを、長さ300mm、内容積27mlのカラムに25g充填した。常温(約25℃)で灯油を1ml/minで8時間通した。カラムから流出した灯油は、ベンゾチオフエン類の大部分が除去されていたが、初期からジベンゾチオフエン類が残存していた。硫黄分は7時間後で3.8質量ppmとなり、この時のジベンゾチオフエン類残存濃度は3.7質量ppmであった。硫酸ジルコニア・アルミナ単独では、ジベンゾチオフエン類を完全には除去できないことがわかる。

#### 比較例4

[0069] 硫酸根ジルコニア・アルミナを、長さ300mm、内容積27mlのカラムに25g充填した。70℃に加熱し、灯油を1ml/minで8時間通した。カラムから流出した灯油は、ベンゾチオフェン類の大部分が除去されていたが、初期からジベンゾチオフェン類が残存していた。硫黄分は7時間後には2.5質量ppmとなり、この時のジベンゾチオフェン類残存濃度は2.2質量ppmであった。硫酸ジルコニア・アルミナ単独では、ジベンゾチオフェン類を完全には除去できないことがわかる。

#### 産業上の利用可能性

[0070] 本発明の脱硫方法によれば、炭化水素油に含まれる硫黄化合物を比較的温和な条件で極めて低濃度まで効率的に除去できるため、燃料電池と組み合わせた燃料電池システムに用いることによって、運転やメンテナンスが容易となり、燃料電池自身のコンパクト化、あるいは、燃料電池システムに装備された脱硫装置の脱硫剤の長寿命化を図ることができる。

## 請求の範囲

- [1] ベンゾチオフェン類とジベンゾチオフェン類を含む炭化水素油を、固体酸系脱硫剤と活性炭系脱硫剤とを組み合わせることを特徴とする炭化水素油の脱硫方法。
- [2] 活性炭系脱硫剤により炭化水素油中のジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去し、次いで固体酸系脱硫剤によりベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去することを特徴とする請求項1の脱硫方法。
- [3] 固体酸系脱硫剤により炭化水素油中のベンゾチオフェン類およびジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去し、次いで活性炭系脱硫剤により残存するジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去することを特徴とする請求項1の脱硫方法。
- [4] 炭化水素油が灯油であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の脱硫方法。
- [5] 活性炭系脱硫剤による硫黄分の除去が100℃以下の温度で行われることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の脱硫方法。
- [6] 固体酸系脱硫剤による硫黄分の除去が5～150℃の温度で行われることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の脱硫方法。
- [7] 固体酸系脱硫剤が、硫酸根ジルコニア、硫酸根アルミナ、硫酸根酸化すず、硫酸根酸化鉄、タングステン酸ジルコニア、及びタングステン酸酸化すずよりなる群から選ばれた固体超強酸であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の脱硫方法。
- [8] 活性炭系脱硫剤が、比表面積 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、マイクロポア比表面積 $S_{\text{micro}}[\text{m}^2/\text{g}]$ 、マイクロポア外部細孔容積 $V_{\text{ext}}[\text{cm}^3/\text{g}]$ 及びマイクロポア外部比表面積 $S_{\text{ext}}[\text{m}^2/\text{g}]$ が、次式(1):
- $$S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}} > 3.0 \quad \dots \quad (1)$$
- を満足する炭素材料を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の脱硫方法。
- [9] 固体酸系脱硫剤および活性炭系脱硫剤により灯油を脱硫した後、さらに金属系脱硫剤により残存微量硫黄化合物を除去することを特徴とする請求項1～8のいずれか

に記載の脱方法。

- [10] 金属系脱硫剤による微量硫黄化合物の除去が10～300℃の温度で行われることを特徴とする請求項9に記載の脱硫方法。
- [11] 金属系脱硫剤が酸化銅系脱硫剤及び／又はニッケル系脱硫剤であることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の脱硫方法。
- [12] 燃料電池システム、移動タンク貯蔵所、サービスステーション、油槽所、および製油所の少なくともいずれかにおいて、活性炭系脱硫剤によりジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去し、次いで固体酸系脱硫剤によりベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去することを特徴とする請求項2に記載の脱硫方法。
- [13] 移動タンク貯蔵所、サービスステーション、油槽所、及び製油所の少なくともいずれかにおいて、活性炭系脱硫剤によりジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去し、次いで燃料電池システムにおいて固体酸系脱硫剤によりベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去することを特徴とする請求項2に記載の脱硫方法。
- [14] 少なくとも燃料電池システム、移動タンク貯蔵所、サービスステーション、油槽所、および製油所のいずれかにおいて、固体酸系脱硫剤により炭化水素油中のベンゾチオフェン類およびジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去し、次いで活性炭系脱硫剤により残存するジベンゾチオフェン類の全て又は一部を除去することを特徴とする請求項3に記載の脱硫方法。
- [15] 脱硫後の灯油の硫黄分が20ppb以下であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の脱硫方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314623

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>C10G53/08(2006.01)i, C10G17/095(2006.01)i, C10G25/00(2006.01)i, C10G29/04(2006.01)i, C10G29/16(2006.01)i, H01M8/06(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)<br>C10G53/08, C10G17/095, C10G25/00, C10G29/04, C10G29/16, H01M8/06   |  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2006</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2006</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2006</td> </tr> </table>   |  |                            | Jitsuyo Shinan Koho                      | 1922-1996   | Jitsuyo Shinan Toroku Koho   | 1996-2006  | Kokai Jitsuyo Shinan Koho   | 1971-2006  | Toroku Jitsuyo Shinan Koho  | 1994-2006                                     |  |  |  |  |
| Jitsuyo Shinan Koho   | 1922-1996  | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2006                                |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho   | 1971-2006  | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2006                                |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>Science Direct, JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)  |  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.      |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| A   | ZHOU et al., DEEP DESULRIZATION OF DIESEL FUELS BY SELECTIVE ADSORPTION WITH ACTIVATED CARBONS, Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. 2004, 49(3), p.329-332   | 1-15                       |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| A   | Yasuhiro TOIDA, "Keiyu no Kyuchaku Datsuryu ni Okeru Kyuchakushitsu no Bunseki", The Society of Chemical Engineers, Japan Dai 69 Nenkai Kenkyu Happyo Koen Yoshishu, 2004, page 491  | 1-15                       |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| A   | JP 2001-279257 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims 8 to 9 (Family: none)   | 1-15                       |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.  |  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> |  |                            | * Special categories of cited documents: | "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 | "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 | "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 | "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) | "&" document member of the same patent family | "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 |  |
| * Special categories of cited documents:  | "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  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "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   |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "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 |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| "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)   | "&" document member of the same patent family  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| "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  |  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>04 October, 2006 (04.10.06)  | Date of mailing of the international search report<br>17 October, 2006 (17.10.06)  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office  | Authorized officer   |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |
| Facsimile No.   | Telephone No.  |                            |  |   |  |  |   |  |   |   |  |  |  |  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/314623

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P, A      | Yasuhiro TOIDA, "Kotaisan Shokubai ni yoru Hanno o Tomonau Toyu no Kyuchaku Datsuryu", Dai 35 Kai Sekiyu Sekiyu Kagaku Toronkai Koen Yoshi, 27 October, 2005 (27.10.05), pages 17 to 18 | 1-15                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C10G53/08(2006.01)i, C10G17/095(2006.01)i, C10G25/00(2006.01)i, C10G29/04(2006.01)i, C10G29/16(2006.01)i, H01M8/06(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 (IPC))  
 Int.Cl. C10G53/08, C10G17/095, C10G25/00, C10G29/04, C10G29/16, 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 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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)  
 Science Direct, JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | ZHOU et al. DEEP DESULFURIZATION OF DIESEL FUELS BY SELECTIVE ADSORPTION WITH ACTIVATED CARBONS, Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. 2004, 49(3), p. 329-332 | 1-15             |
| A               | 戸井田康宏, 軽油の吸着脱硫における吸着質の分析, 化学工学会第69年会研究発表講演要旨集, 2004, p. 491  | 1-15             |
| A               | JP 2001-279257 A(出光興産株式会社) 2001.10.10, 特許請求の範囲8-9(ファミリーなし)   | 1-15             |

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<br>04.10.2006 | 国際調査報告の発送日<br>17.10.2006 |
|--------------------------|--------------------------|

|   |  |    |      |
|---|--|----|------|
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>近藤 政克<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3483 | 4V | 9734 |
|---|--|----|------|

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| PA                    | 戸井田康宏, 固体酸触媒による反応を伴う灯油の吸着脱硫, 第35回石油・石油化学討論会講演要旨, 2005. 10. 27, p. 17-18 | 1-15             |