

報 文 3

# 重質有機硫黄化合物を生成する硫酸化アルミナによる市販灯油の吸着脱硫

化学品総括部 化学品事業開発グループ といだ やすひろ  
(前 JX ホールディングス (株) 企画 2 部) 戸井田 康宏



## 1. 緒言

日本における市販ガソリン及び軽油の硫黄分は 10 mass ppm (mg-sulfur/kg-fuel) 以下に規制されており、連産品であることから市販灯油の硫黄分も 10 mass ppm 以下である。それらの燃料油は水素化精製法により脱硫されており、残留する主な硫黄化合物は、もともと原油に含まれていたか接触分解反応 (FCC) により生成したアルキルチオフェン類、並びに、水素化脱硫反応の際に硫化水素とオレフィン類のリコンビネーション反応により生成したメルカプタン類である。

灯油のような液体燃料は、家庭用定置式燃料電池システムの有望な水素源の一つである。エネルギー密度が高いこと、取扱いが容易であること等の優位性があるが、都市ガスや LPG に比べて脱硫が著しく難しい。燃料電池システムに使用する灯油も、物流コストを考慮すると、既に暖房用途として普及している市販灯油を使用できることが好ましい。市販灯油に含まれる硫黄化合物は、ガスクロマトグラフ・誘導結合プラズマ質量分析装置 (GC-ICP-MS) を用いた分析によると、一般的にチオフェンよりも分子量が大きく、製油所や季節によっては、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン (4,6-DMDBT) に代表されるアルキルジベンゾチオフェン類 (R-DBT) も数 mass ppm 含まれる。

燃料電池システムの改質部及び燃料電池部の貴金属触媒は、硫黄分により被毒されるので、燃料電池を長期間に亘って安定に稼働させるには、灯油に含まれる硫黄分を少なくとも 0.05 ~ 0.1 mass ppm 以下とする必要がある。家庭用燃料電池システムにおける市販灯油の脱硫方法としては、ニッケル系脱硫剤、ゼオライト系吸着剤、活性炭系吸着剤等、様々なタイプの脱硫剤による吸着脱硫法が研究されており、ニッケル系脱硫剤による化学吸着脱硫法がリン酸形燃料電池に適用されている。ニッケル系脱硫剤は、従来の脱硫剤よりも優れた性能を示すが、寿命が精々 8000 時間程度であるにも拘らず、200℃ 程度の高温並びに高压での使用や、メタンや水素等の発生ガスの分離が必要である。従って、脱硫システムが複雑で、メンテナンスが容易ではなく、コスト低減にも限界がある。

燃料電池システムを簡素化するために、常温で機能する脱硫剤が求められている。ゼオライト系吸着剤や比表面

積の大きい活性炭系吸着剤を用いた常温における物理吸着脱硫法も研究されたが、芳香族化合物を含有する灯油においては芳香族化合物との競争吸着により、物理吸着剤は十分な脱硫性能を示さなかった。そのため、このような物理吸着剤を用いて 0.05 mass ppm 以下まで硫黄分を低下させるには、とても大容量の吸着剤が必要であり、現実的ではなかった。

一方、我々は、燃料油の吸着脱硫法について、固体酸系脱硫剤を用いた別の方法を研究している。酸性ゼオライトを用いた吸着脱硫において、モデル油中のベンゾチオフェンがベンゼン環と常温で反応し、生成した重質化合物は酸性ゼオライト上に吸着した。この結果は、酸性ゼオライトが触媒と吸着剤との両方の機能を持つことを示している。市販灯油は 2 mass ppm 以下まで脱硫され、脱硫後に残留する硫黄化合物タイプは主に R-DBT であった。すなわち、酸性ゼオライトは R-DBT 以外の灯油中硫黄化合物に対して高い脱硫性能を有した。

R-DBT は高压の水素化脱硫後にも残存している難脱硫硫黄化合物であり、吸着剤により全分子を捕捉することが効果的であると考えられた。そのような吸着剤としては、高い比表面積と高い吸着力とが要求される。

本研究では、3 種類の固体超強酸系脱硫剤 (硫酸化アルミナ) について、市販灯油の脱硫性能を評価した。また、固体超強酸系脱硫剤と活性炭系脱硫剤との組合せについても市販灯油を用いて、数千時間の長期寿命評価を実施した。燃料電池システムの 1 年間の稼働時間は、毎日起動停止すると、定格でおよそ 4000 時間である。従って、市販灯油の常温吸着脱硫における最初の目標寿命は 2000 時間に設定した。

## 2. 実験

### 2.1. 硫黄化合物の分析

灯油中の硫黄化合物タイプは、クリーンルームに設置したガスクロマトグラフ (GC, Agilent 6890N; J&W DB-1 capillary column) と誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS, Agilent 7500cs) とを結合させたシステムにより分析した。GC-ICP-MS は、ガソリン、灯油及び軽油に含まれる ppb ( $\mu\text{g-sulfur/kg-fuel}$ ) レベルの硫黄元素 ( $^{32}\text{S}$  及び

<sup>34</sup>S)を検出することができる。従って、無機硫黄を含む灯油中の全ての硫黄化合物が分析された。チオフェン(TP)、ベンゾチオフェン(BT)、4-メチルジベンゾチオフェン(4-MDBT)、4,6-DMDBT等の代表的硫黄化合物は、試薬とリテンション・タイムを比較することにより同定した。硫黄化合物タイプは、リテンション・タイムにより、(1)軽質硫黄化合物、(2)TP類及びBT類、(3)ジベンゾチオフェン(DBT)類に分類した。全硫黄分は全ての硫黄化合物タイプの硫黄分の合計であり、その値は燃焼酸化-紫外蛍光法と完全に一致した。

市販灯油Bのクロマトグラムを図1に示す。灯油中の軽質硫黄化合物、TP類及びBT類、DBT類は、リテンション・タイムがそれぞれ1.7分(TPに相当)より短い、1.7分と31.0分(4-MDBTに相当)との間、31.0分以上の硫黄化合物として決定した。

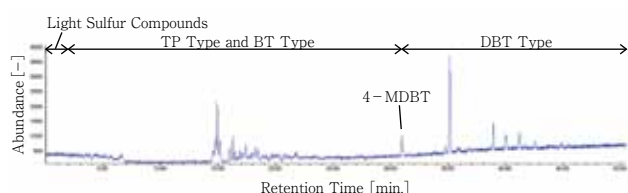


図1 市販灯油Bのクロマトグラム

2. 2. 固体超強酸系脱硫剤(硫酸化アルミナ)の調製

3種類の硫酸化アルミナ、sample a、sample b及びsample cは以下の方法で調製した。

硫黄分を0.5wt%含有するγ-アルミナ粉を3.5%の硝酸水溶液を加え混練し、押し出し成型した後、130℃で一晩乾燥した。そして、γ-アルミナ押し出し成型品に4mol/L(sample a)または0.5mol/L(sample b)硫酸を含浸し、130℃で乾燥後、800℃で1時間焼成して硫酸化アルミナ系脱硫剤を調製した。また、γ-アルミナ押し出し成型品に硫酸を含浸せずに、130℃で乾燥後、600℃で焼成して、sample cを調製した。また、比較のために、活性炭系脱硫剤として、高い比表面積を有する繊維状活性炭(ACF、クラレケミカル社製FR-25)及び酸化金属担持活性炭(CuO-AgO/AC)を使用した。

各脱硫剤の物性を表1に、硫酸化アルミナの細孔分布を図2に示す。比表面積、細孔容積及び細孔分布は窒素吸着法、硫黄含有率は燃焼-赤外線吸収法により測定した。また、ルイス酸とブレンステッド酸の酸性質を、ピリジン吸着フーリエ変換赤外吸光法(FT-IR, Nicolet Avatar 360)により分析した。500℃で1時間真空排気した後、30℃に冷却して真空下でリファレンスの測定を行った。100℃に昇温して5分間ピリジンを吸着させ、150℃に昇温し、1時間真空排気を行うことで物理吸着していたピリジンを除去した後に、30℃に冷却して真空下でサンプルの測定を行った。得られたデータとリファレンスデータを用いてフーリエ変換により吸光度表示した。ルイス酸点

に起因する吸光度のピークは1450 ± 5cm<sup>-1</sup>に、ブレンステッド酸点に起因する吸光度のピークは1540 ± 5cm<sup>-1</sup>に、ルイス酸とブレンステッド酸との両方に起因する吸光度のピークは1490 ± 5cm<sup>-1</sup>に検出された。ルイス酸点(1450 ± 5cm<sup>-1</sup>)のピーク高さをI<sub>1450</sub>、ブレンステッド酸点(1540 ± 5cm<sup>-1</sup>)のピーク高さをI<sub>1540</sub>とし、ルイス酸量に対するブレンステッド酸量の比I<sub>1540</sub>/I<sub>1450</sub>が0.01より小さければルイス酸性、0.01以上であればブレンステッド酸性及びルイス酸性と判定した。

表1 硫酸化アルミナ系脱硫剤及び活性炭系脱硫剤の物性

sample name	specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	total pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	sulfur content [mass %]	acidic property (I <sub>1,540</sub> /I <sub>1,450</sub> )
Sample a	247	0.67	2.4	Bronsted acid and Lewis acid (0.11)
Sample b	268	0.70	1.5	Lewis acid (0.00)
Sample c	300	0.68	0.4	Lewis acid (0.00)
ACF	2,741	0.96	-	-
CuO-AgO/AC	1,481	0.58	-	-

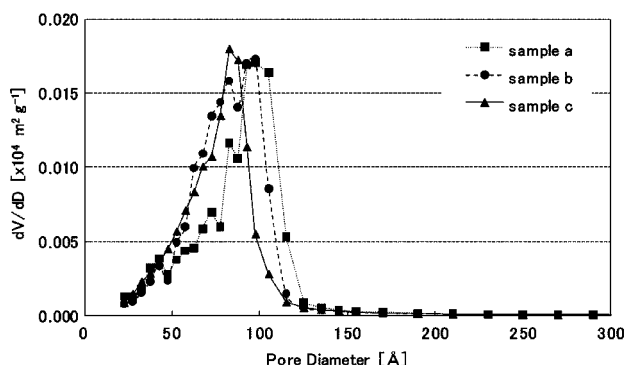


図2 硫酸化アルミナの細孔分布

2. 3. 浸せき式吸着脱硫実験

5種類の脱硫剤の吸着等温線を求めるため、灯油中硫黄化合物の平衡吸着量を測定した。sample a、sample b及びCuO-AgO/ACは市販灯油Aに、sample c及びACFは市販灯油Bに、十分に平衡状態とするために7日間、10℃にて浸せきした。灯油/脱硫剤重量比は、4, 30, 120又は240とした。7日間静置後、灯油を採取して、硫黄化合物のタイプと含有量をGC-ICP-MSで分析した。吸着脱硫により除去された硫黄量は、浸せき前後の灯油の硫黄分と灯油/試料質量比から下記の式(1)で計算した。  
 $A_s = (S_1 - S_2) \times R_{LS} \times 10^{-3}$  式(1)

式(1)において、A<sub>s</sub> [g-S/kg-adsorbent]は吸着除去された硫黄量を、S<sub>1</sub> [mass ppm]とS<sub>2</sub> [mass ppm]は浸せき前後の灯油の硫黄分を、R<sub>LS</sub> [g/g]は灯油/脱硫剤重量比

をそれぞれ表す。

表 2 に市販灯油 A 及び市販灯油 B の性状を示す。DBT 類の硫黄分は、それぞれ 2.8 mass ppm、1.7 mass ppm であった。DBT と 4-MDBT の沸点はそれぞれ 332-333℃ と 298℃ であり、灯油蒸留試験の終点よりも高いにも拘らず、灯油には DBT 類が含まれる。

表 2 市販灯油 A 及び市販灯油 B の性状

properties	commercial kerosene A	commercial kerosene B
total sulfur content [mass ppm]	5.6	6.4
sulfur content of light sulfur compound type [mass ppm]	0.0	0.0
sulfur content of TP type and BT type [mass ppm]	2.8	4.7
sulfur content of DBT type [mass ppm]	2.8	1.7
boiling point range [°C]	146.5-278.0	158.0-271.5
density at 15°C [g/ml]	0.7944	0.7940
aromatics content [volume %]	17.8	16.9

#### 2. 4. 流通式吸着脱硫実験

吸着時間の影響を検討するために、図 3 と同様の装置を用いて、sample c について流通式吸着脱硫実験を実施した。カラム長さは 150mm、sample c の体積は 13.5cm<sup>3</sup>、重量は 8.27g であった。灯油 B を、25℃ にてカラムの下から、流量 0.1cm<sup>3</sup>/min、線速度 0.067m/h で 1323 時間供給した。硫黄分及び硫黄化合物タイプは GC-ICP-MS で分析した。

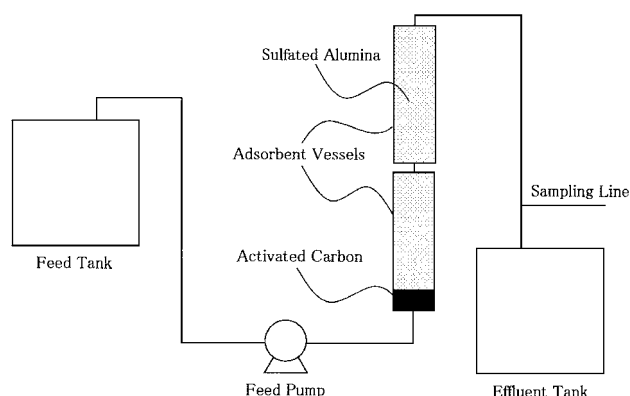


図 3 流通式吸着脱硫実験装置

#### 2. 5. 活性炭系脱硫剤と硫酸化アルミナ系脱硫剤との組合せによる吸着脱硫実験

CuO-AgO/AC 0.3L 及びルイス酸タイプ硫酸化アルミナ 3.8L の 2 種類の脱硫剤を直列に組み合わせた脱硫器 (合計充填量 4.1L) を用いて、水素を供給することなしに、常温 (およそ 10-30℃) で、市販灯油の吸着脱硫について長期寿命評価を実施した。図 3 に流通式吸着脱硫実験装置を示す。市販灯油 B は脱硫器の下から、流量 105cm<sup>3</sup>/h、

線速度 0.015m/h で供給した。灯油の総発熱量を 36.7kJ/ml、固体高分子形燃料電池 (PEFC) の発電効率を 33% とすると、1kW 級 PEFC システムは 300cm<sup>3</sup>/h の灯油を消費するので、流量 105cm<sup>3</sup>/h は約 350W の PEFC が消費する灯油の量に相当する。

CuO-AgO/AC は、軽質硫黄化合物と DBT 類とを除去する機能を有する。ルイス酸タイプ硫酸化アルミナは TP 類及び BT 類と残留する DBT 類を除去する。排出された脱硫灯油の硫黄分及び硫黄化合物タイプは GC-ICP-MS で分析した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 浸せき式吸着脱硫実験 (吸着等温線)

全硫黄分、TP 類及び BT 類、DBT 類について、sample a、sample b、sample c、ACF 及び CuO-AgO/AC の 10℃ における吸着等温線を図 4 (A) ~ (C) に示す。横軸は平衡時の灯油の硫黄分  $C_e$  [mass ppm = mg-sulfur/kg-kerosene] を、縦軸は吸着剤の平衡硫黄吸着量  $q_e$  [g-sulfur/kg-adsorbent] を示す。軽質硫黄化合物は 0.0 mass ppm であったので、吸着等温線は求められなかった。

求めた吸着等温線には Freundlich モデルを適用した。 Freundlich 式は下記で表わされる。

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{式 (2)}$$

ここで、 $K_F$  [(g-sulfur/kg-adsorbent) (kg-kerosene/mg-sulfur)<sup>-1/n</sup>] 及び  $n$  [-] は Freundlich 吸着定数である。  $\ln q_e$  に対して  $\ln C_e$  をプロットして作成した線形回帰線の切片と傾きから  $K_F$  及び  $1/n$  を求めた。適用性は、線形回帰の相関係数 ( $R^2$ ) により評価した。5 種類の脱硫剤の Freundlich 吸着定数を表 3 に、 Freundlich モデルによる近似曲線を図 4 に示す。

表 3 5 種類の脱硫剤の Freundlich 吸着定数

(A) Total Sulfur

sample name	$K_F$	n	$R^2$
Sample a	$1.63 \times 10^{-1}$	1.32	0.97
Sample b	$4.09 \times 10^{-1}$	1.52	0.76
Sample c	1.01	3.16	0.99
ACF	$1.81 \times 10^{-4}$	0.20	1.00
CuO-AgO/AC	$8.36 \times 10^{-2}$	1.07	1.00

(B) TP type and BT type compounds

sample name	$K_F$	n	$R^2$
Sample a	$4.64 \times 10^{-1}$	1.55	0.69
Sample b	$4.54 \times 10^{-1}$	1.65	0.46
Sample c	1.23	4.58	0.44
ACF	$3.45 \times 10^{-5}$	0.16	1.00
CuO-AgO/AC	$6.19 \times 10^{-2}$	1.11	0.99

## (C) DBT type compounds

sample name	$K_F$	n	$R^2$
Sample a	$5.63 \times 10^{-2}$	1.89	0.99
Sample b	$1.73 \times 10^{-1}$	2.06	0.82
Sample c	$1.59 \times 10^{-1}$	5.09	0.99
ACF	$3.03 \times 10^{-1}$	0.77	0.98
CuO-AgO/AC	$1.07 \times 10^{-1}$	1.09	1.00

全硫黄分についての吸着等温線は、TP 類及び BT 類の吸着等温線と DBT 類の吸着等温線から計算することができる。それぞれの実験について、横軸に関しては、TP 類及び BT 類の硫黄分と DBT 類の硫黄分との合計が全硫黄分に相当する。縦軸に関しては、TP 類及び BT 類の硫黄吸着量と DBT 類の硫黄吸着量との合計が全硫黄分の硫黄吸着量に相当する。

全硫黄分の吸着等温線 (図 4 (A)) については、sample c > sample b > sample a > CuO-AgO/AC > ACF の順に硫黄吸着量が大きかった。酸性脱硫剤、特に硫酸化アルミナ系脱硫剤による吸着脱硫は、市販灯油を温和な条件で脱硫する有望な方法である。灯油の TP 類及び BT 類の硫黄分が DBT 類の硫黄分よりも高いので、この序列は TP 類及び BT 類の吸着除去に関しても同様であった。

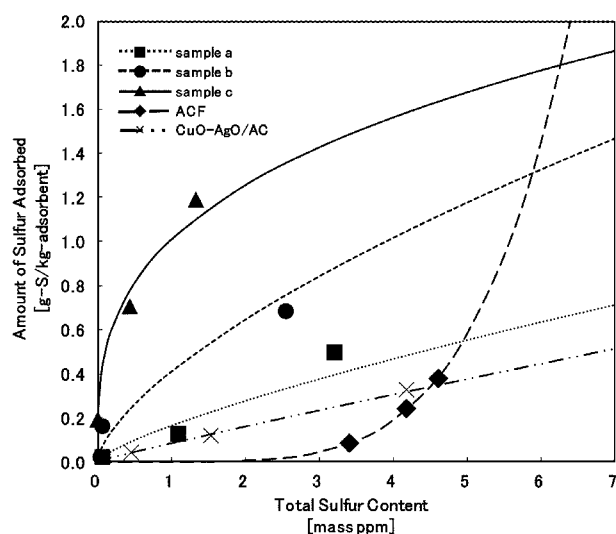


図 4 (A) 10°Cにおける全硫黄分の吸着等温線  
(記号: 実験値 曲線: Freundlich モデルによる近似曲線)

TP 類及び BT 類の吸着等温線 (図 4 (B)) については、硫酸化アルミナ系脱硫剤の性能が、CuO-AgO/AC や ACF の数倍高かった。Freundlich モデルの適用性 ( $R^2$ ) は、活性炭系脱硫剤が非常に高かった ( $R^2 = 0.99-1.00$ ) のに対して、硫酸化アルミナ系脱硫剤は高くなかった ( $R^2 = 0.44-0.69$ )。従って、両者で吸着機構は異なるものと考えられ、硫酸化アルミナ系脱硫剤の場合にはモデル油の場合と同様に、硫酸化アルミナにより TP 類及び BT 類がベンゼン環と反応して、硫酸化アルミナに吸着しやすい重質化合物を生成しているものと考えられた。一方、活性炭

系脱硫剤の場合には、単純な物理吸着機構であるものと考えられる。尚、ACF の適用性 ( $R^2$ ) は 1.00 であったが、n 値が極めて小さく (0.16)、Freundlich モデルを適用するのは妥当ではないものと考えられた。

sample c は、TP 類及び BT 類の硫黄分が 1 mass ppm 以下の領域で特に吸着力が高く、sample a の約 3 倍であった (図 4 (B))。sample c の比表面積は sample a よりも 20% 程度大きいに過ぎず、細孔分布のピークも sample a よりも 10~20Å 小さい程度であった。また、80-100Å における硫酸化アルミナの細孔分布のピークは、DBT 類の拡散には十分な細孔サイズであると考えられる。従って、他の特性、特に表面酸性質の影響が大きいものと考えられた。

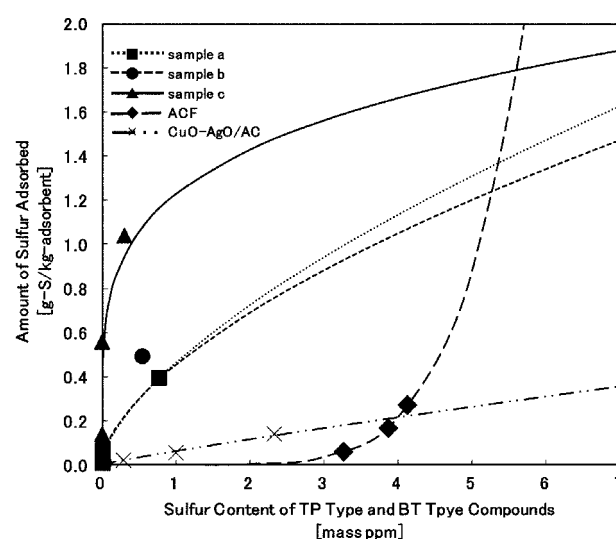


図 4 (B) 10°CにおけるTP類及びBT類の吸着等温線  
(記号: 実験値 曲線: Freundlich モデルによる近似曲線)

DBT 類の吸着等温線 (図 4 (C)) については、硫酸化アルミナ系脱硫剤と活性炭系脱硫剤との差がより少ない結果であった。ACF は、硫黄分 0.5 mass ppm 以上で、硫酸化アルミナ系脱硫剤よりも脱硫性能が高かった。CuO-AgO/AC も sample a よりも脱硫性能が高く、DBT 類の硫黄分 2.0 mass ppm では sample b と同程度の吸着量であった。活性炭系脱硫剤は、スリット形細孔にグラファイト状シートが存在し、グラファイト状シートと DBT 類との  $\pi$  電子相互作用が影響しているものと考えられる。また、活性炭系脱硫剤の比表面積は硫酸化アルミナ系脱硫剤よりも大きく、そのため重量基準の吸着サイトが多いことから、硫黄分の高い領域での大きな硫黄吸着量を示した。

硫酸化アルミナ系脱硫剤は DBT 類硫黄分が 0.2 mass ppm 以下で大きな硫黄吸着量を示した。従って、硫酸化アルミナ系脱硫剤の吸着力は活性炭系脱硫剤よりも強いものと考えられる。また、TP 類及び BT 類の吸着等温線と同様に、sample b と sample c は sample a よりも大きな硫黄吸着量を示した。sample a の比表面積は sample b と大きな違いは無かった。sample a の細孔分布は、

sample b 及び sample c とほぼ同じであり、DBT 類の拡散には十分であると考えられた。sample b と sample c の酸性質は、ルイス酸のみであったが ( $I_{1540}/I_{1450} = 0.00$ )、sample a はブレンステッド酸とルイス酸であった ( $I_{1540}/I_{1450} = 0.11$ )。従って、酸性質、即ちルイス酸が DBT 類の吸着には重要な因子であると考えられる。sample a の硫黄含有率は、sample b や sample c よりも高く (Table 1)、DBT 類の吸着に寄与しない不安定な酸点が残存しているものと考えられる。硫酸化アルミナ系脱硫剤のルイス酸と DBT 類の  $\pi$  電子との間の相互作用が吸着力を強化していると考えられる。

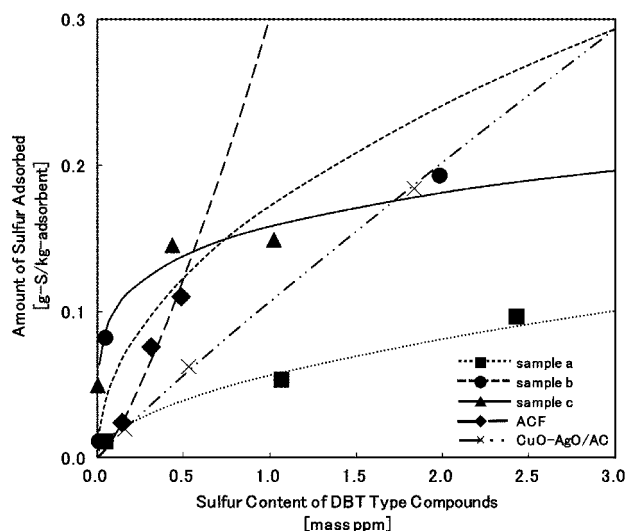


図 4 (C) 10°CにおけるDBT 類の吸着等温線  
(記号: 実験値 曲線: Freundlich モデルによる近似曲線)

### 3. 2. 流通式吸着脱硫実験

sample c について、全硫黄分、TP 類及び BT 類、並びに DBT 類の破過曲線を図 5 に示す。脱硫灯油の硫黄分は、100 時間まで 0.1 mass ppm 以下を維持した。およそ 200 時間から次第に上昇し、1300 時間後には約 4.4 mass ppm でほぼ一定となった。市販灯油 B の全硫黄分は 6.4 mass ppm なので、硫黄分約 2.1 ppm が 1300 時間以上まで除去されていた。1300 時間までに除去された硫黄分を積算して硫黄吸着量を求めると 2.2 g-S/kg-adsorbent であった。一方、sample c についての浸せき式吸着脱硫実験結果 (図 4 (A)) において、全硫黄分 6.4 mass ppm での平衡硫黄吸着量はおよそ 1.8 g-S/kg-adsorbent であった。従って、流通式吸着脱硫実験結果の方がやや高い吸着量であった。

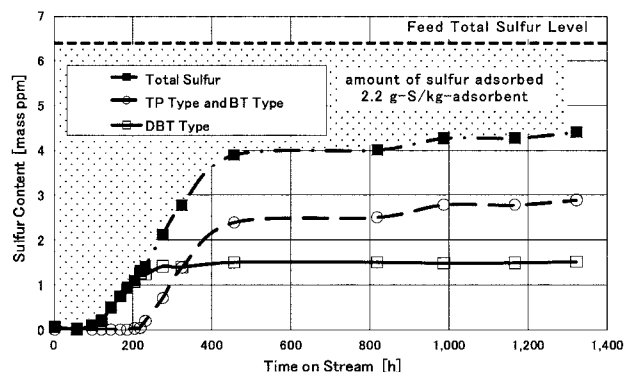


図 5 sample c の全硫黄分、TP 類及び BT 類、DBT 類の破過曲線

168 時間における脱硫灯油 B (全硫黄分 0.74 mass ppm) のクロマトグラムを図 6 に示す。図 1 と比較して、流出した硫黄化合物は DBT 類のみであった。市販灯油 B に含まれる DBT 類は硫黄分として 1.7 mass ppm であることから、ほぼ半分の DBT 類が 170 時間で流出し、約 90% の DBT 類が 400 時間までに流出していた。400 時間までの DBT 類吸着量は 0.17 g-S/kg-adsorbent であり、sample c についての浸せき式吸着脱硫実験における DBT 類吸着等温線 (図 4 (C)) での DBT 類硫黄濃度 1.7 mass ppm の値と良く一致した。従って、浸せき式吸着脱硫実験と流通式吸着脱硫実験の結果が一致しない原因は、TP 類及び BT 類の吸着量の相違が大きいものと考えられた。

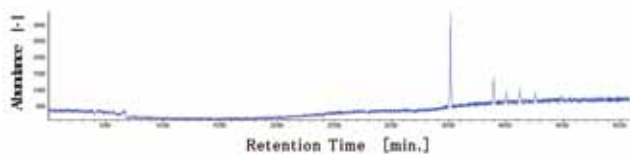


図 6 脱硫黄灯油 B (全硫黄分 0.74 mass ppm) のクロマトグラム

市販灯油 B に含まれる TP 類及び BT 類は硫黄分として 4.7 mass ppm であったので、400 時間でほぼ半分が流出していた。この結果は DBT 類よりも約 2.4 倍長い時間であった。硫酸化アルミナ系脱硫剤は TP 類及び BT 類の吸着除去性能が優れていた。逆に、硫酸化アルミナ系脱硫剤であっても、DBT 類の吸着除去性能は限定的であり、全てのタイプの硫黄化合物を除去するには、活性炭系脱硫剤との組合せが効果的であるものと考えられた。

### 3. 3. 活性炭系脱硫剤と硫酸化アルミナ系脱硫剤との組合せによる吸着脱硫実験

脱硫剤組合せ方式における TP 類及び BT 類、並びに DBT 類の破過曲線を図 7 に示す。TP 類及び BT 類は、2300 時間以上リークしなかった。DBT 類も 810 時間までリークしなかったが、その後は僅かにリークが始ま

り、2000時間で0.02 mass ppm、2300時間で0.03 mass ppmに達した。

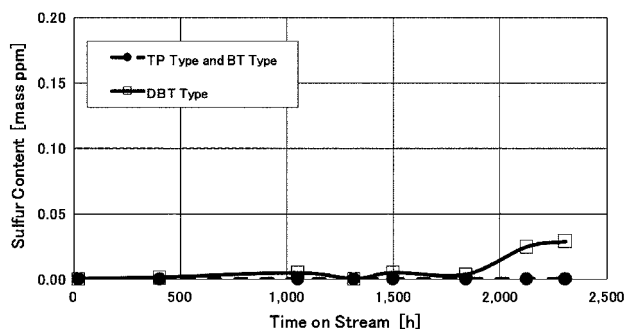


図7 脱硫剤組合せ方式におけるTP類及びBT類, DBT類の破過曲線

sample c についての流通式吸着脱硫実験結果 (3.2.) と比較すると、線速度が4.4倍小さく、吸着剤層高が4.0倍大きいので、滞留時間は17.6倍長い。一方、硫黄分0.1 mass ppmを維持できた時間は23倍長く、本方式により脱硫剤体積当たりの寿命を延長することができた。

1498時間時点での脱硫灯油B (硫黄分0.008 mass ppm) のガスクロマトグラムを図8に示す。C3-alkyl-DBT、即ちR-DBTのみが検出された。この結果から、脱硫剤組合せ方式でも、特にR-DBTの除去が難しいと言える。

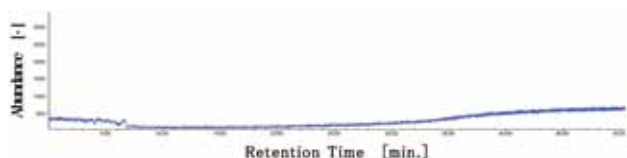


図8 1,498時間時点での脱硫黄灯油B (全硫黄分0.008 mass ppm) のガスクロマトグラム

#### 4. 結言

3種類の固体超強酸系脱硫剤 (硫酸化アルミナ) について、市販灯油の脱硫性能を浸せき式及び流通式吸着脱硫実験で評価した。酸性脱硫剤、特に硫酸化アルミナ系脱硫剤を用いた吸着脱硫は、市販灯油の温和な条件での脱硫において有望な方法であった。TP類及びBT類の吸着等温線において、硫酸化アルミナ系脱硫剤は、CuO-AgO/ACやACFに比べて数倍大きい硫黄吸着量を示した。DBT類の吸着等温線においては、硫酸化アルミナ系脱硫剤は活性炭系脱硫剤と同程度の性能であったが、0.2 mass ppm以下の領域では高い硫黄吸着量を示し、DBT類の吸着力が強いものと考えられた。この原因は、酸性質が吸着性能に影響しているためと考えられた。

CuO-AgO/AC 0.3L及びルイス酸タイプ硫酸化アルミナ 3.8Lの2種類の脱硫剤を直列に組み合わせた脱硫

器 (合計充填量4.1L) を用いて、水素を供給することなしに、常温で、約350WのPEFCに相当する流量105cm<sup>3</sup>/hで、市販灯油の吸着脱硫について長期寿命評価を実施した。TP類及びBT類は、2300時間以上リークしなかった。DBT類も810時間までリークせず、2000時間で0.02 mass ppm、2300時間で0.03 mass ppmに達した。特に、C3-alkyl-DBTの除去が難しかった。

#### — 参考文献 —

1) Toida, Y., Nakamura, K., Matsumoto K.; J. Jpn. Petrol. Inst., 53, (6), 342 (2010)

この論文は石油学会平成23年度論文賞を受賞しました。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)