

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4833435号
(P4833435)

(45) 発行日 平成23年12月7日 (2011. 12. 7)

(24) 登録日 平成23年9月30日 (2011. 9. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 3/40 (2006. 01)
H O 1 M 8/06 (2006. 01)C O 1 B 3/40
H O 1 M 8/06 G

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-147601 (P2001-147601)
 (22) 出願日 平成13年5月17日 (2001. 5. 17)
 (65) 公開番号 特開2002-12408 (P2002-12408A)
 (43) 公開日 平成14年1月15日 (2002. 1. 15)
 審査請求日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)
 (31) 優先権主張番号 10025032.7
 (32) 優先日 平成12年5月20日 (2000. 5. 20)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 501399500
 ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウ
 ント・コムパニー・コマンディットゲゼル
 シャフト
 Umicore AG & Co. KG
 ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
 ッハー ショセー 4
 Rodenbacher Chausse
 e 4, D-63457 Hanau, G
 ermany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の自熱式接触蒸気改質法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

予熱温度まで加熱された炭化水素、酸素及び水又は水蒸気からの出発混合物を触媒上に導通することによる炭化水素の自熱式接触蒸気改質法において、この方法を 1 工程で断熱的に作動させること、及び触媒は、支持体上に、酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン又はこれらの混合酸化物及びゼオライトから成る群からの酸化物担体物質上にロジウムをその全質量に対して 0.1 ~ 2 質量% の濃度で含有する触媒物質の被覆を有し、触媒物質は、付加的に白金を、ロジウム対白金の質量比 20 : 1 ~ 2 : 1 で含有することを特徴とする、炭化水素の自熱式接触蒸気改質法。

【請求項 2】

触媒物質は、付加的に、酸化ホウ素、酸化ビスマス、酸化ガリウム、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、B 族元素の酸化物及び希土類元素の酸化物から成る群から選択された酸化物少なくとも 1 種を触媒物質の全質量に対して 40 質量% までの濃度で含有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ロジウム及び白金の担体物質として、活性酸化アルミニウムを使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

触媒物質は、付加的に酸化セリウムを含有する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

触媒被覆の支持体として、セラミック又は金属からのモノリスハニカム体、開放セルセラミック又は金属製フォーム体、金属板又は不規則な形状の構造部材を使用する、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

炭化水素として、脂肪族又は芳香族炭化水素又は炭化水素混合物を使用する、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記炭化水素混合物がガソリン又はジゼル油である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

出発混合物の空気過剰率 λ 及びその予熱温度を、触媒の出口の温度が600～900に調節されるように選択する、請求項6又は7に記載の方法。 10

【請求項9】

出発混合物中のS/C比を0.7～4に調節する、請求項8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、予熱温度まで加熱された炭化水素、酸素及び水又は水蒸気から成る出発混合物を触媒上に導通することによる炭化水素の自熱式接触蒸気改質法(Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung)に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

水素の製造のための公知方法によれば、炭化水素を、水蒸気の下に適当な触媒に接して高い温度で水素、一酸化炭素及び二酸化炭素に変換することができる。この反応は著しく吸熱性であり、例えば次の反応式に従って進行する：

【0003】

【化1】



30

【0004】

この反応の特徴は、いわゆる蒸気/炭素-比S/C(Steam to Carbon ratio)である。反応式(1)中でS/Cは1に等しい。

【0005】

水素を得るためのもう一つの公知の可能性は、接触部分的酸化CPO(Catalytic Partial Oxidation)である。この際には、炭化水素は酸素の存在下に触媒に接して、例えば反応式(2)に従って反応して、一酸化炭素と水素とに変換される。この部分的酸化にとって重要な特性値は空気過剰率 λ であり、これは使用酸素モル数と完全酸化のために必要な酸素モル数との比として定義されている(反応式(3)参照)：

【0006】

40

【化2】



【0007】

本発明は、もう一つの水素取得、いわゆる自熱式蒸気改質の可能性を得ることに関連する。この方法は、接触部分的酸化を蒸気改質と組み合わせており、この際、発熱性の部分的な酸化が後続の吸熱性蒸気改質のために必要な反応熱を提供する。この際に、出発混合物 50

は、予熱温度まで加熱されうる。生成混合物は、反応器出口の所で支配する温度で水ガス - シフト - 反応の熱力学的平衡で存在する。自熱式蒸気改質は、接触部分的酸化の利点（良好な出発挙動）を蒸気改質の利点（高い水素収率）と結びつける。

【0008】

US 4 4 1 5 4 8 4 は、自熱式改質反応器中で使用するための触媒を開示している。この触媒は、ロジウム 0.01 ~ 6 % 及び酸化カルシウム 10 ~ 35 % を酸化アルミニウム製の担体（これは、更にマグネシウム約 3 ~ 15 % で促進されている）上に含有する。この触媒はペレットの形で使用され、特に低い酸素 / 炭素 - 比の際には低いコークス化の傾向により優れている。この文献によれば、自熱式改質の実施のための典型的な触媒系は、その長さの約 3 分の 1 の上に部分的酸化用の酸化鉄 - 触媒を、かつその長さの 3 分の 2 の上に記載のロジウム - 触媒を含有する。

10

【0009】

WO 9 8 / 5 5 2 2 7 は、炭化水素の部分的酸化のための 2 官能性触媒を記載している。これは、炭化水素の脱水素のための脱水素活性並びに炭化水素連鎖を選択的に酸化する能力を有する。この脱水素活性は、周期系の第 8 族の金属により供給され、他方、選択的酸化はイオン化された酸素により行われる。イオン化された酸素の供給源は酸化物であり、これはフルオライト構造又はパーブスカイト構造を有して、例えば酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ビスマス等のように結晶化する。有利な 1 触媒は、例えば Pt / Ce G d O である。これは、1.125 ~ 1.5 インチ (2.86 ~ 3.8 cm) の直径を有するペレット化された形で使用される。

20

【0010】

WO 9 9 / 4 8 8 0 5 は、炭化水素の自己支持性の部分的酸化及び蒸気改質による水素の触媒作用取得法を記載しており、この際、炭化水素及び酸素含有ガス及び場合により蒸気からの混合物が、担体物質（これはカチオンとしてセリウム及びジルコニウムを含有する）上にロジウムを分散含有する触媒に接して反応されている。この触媒は顆粒形で使用されている。

【0011】

DE 1 9 7 2 7 8 4 1 A 1 は、炭化水素の自熱式改質のための方法及び装置を記載しており、ここでは、燃料が供給装置を介して 2 工程改質反応器に供給されている。生じる改質物は、1 熱交換器中に、外から内部に供給される改質のための出発物質に対して向流で、かつ熱交換するように導かれる。供給装置を介して供給された燃料は、出発物質と一緒に、直接、触媒を有する反応帯域に運ばれ、この中で燃焼及び改質又は触媒作用が実施される。この改質反応器は、上部領域に触媒で被覆されたハニカム体含有し、かつ下部領域に触媒で被覆されたパッキングを含有する。このパッキングの代わりにハニカム体を使用することもできる。

30

【0012】

自熱式蒸気改質は、燃料電池を用いて作動される自動車のボード上での水素取得のための好適な 1 方法であると思える。それというのも、この方法を用いて、燃料電池の作動に必要な水素を慣用の燃焼エンジンに使用される燃料から取得することができるからである。この使用分野にとって重要な条件は、水素生産性であり、これは、触媒の体積、式 (4) にも、使用された貴金属の質量、式 (5) にも関連させることができる：

40

【0013】

【外 1】

$$P_{Kat} = \frac{V_{H2}}{V_{Kat} \cdot t} \left[\frac{Nm^3}{l_{Kat} \cdot h} \right] \quad (4)$$

$$P_{EM} = \frac{V_{H2}}{M_{EM} \cdot t} \left[\frac{Nm^3}{g_{EM} \cdot h} \right] \quad (5)$$

【 0 0 1 4 】

P_{Kat} : 触媒の体積 V_{Kat} に対する水素生産性

10

P_{EM} : 貴金属の質量に対する水素生産性

V_{H2} : 通常条件下で得られる水素の体積

t : 時間。

【 0 0 1 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、非常に高い水素生産性で優れており、それに伴い非常に良好なモービル系中での使用のために好適である自熱式蒸気改質法を提供することである。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】

この課題は、予熱温度まで加熱された炭化水素、酸素及び水又は水蒸気からの出発混合物を触媒上に導通することによる炭化水素の自熱式接触蒸気改質法によって解決される。この方法は断熱的に作動させること、及び触媒は、支持体上に、酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン又はこれらの混合酸化物及びゼオライトの群からの酸化物担体物質上に少なくとも1種の白金族金属を含有する触媒物質からの被覆を有することを特徴とする。

20

【 0 0 1 7 】

この方法は、1工程法である、即ち出発混合物を、触媒の入口領域内で出発混合物の接触部分的酸化により吸熱的蒸気改質のために必要なエネルギーを供給することのできる特有の1触媒上に導びく。この際に、出発混合物の温度は予熱温度から必要な600～900の反応温度まで高められる。この際に部分的酸化及び蒸気改質が相互に円滑に合流する。

30

【 0 0 1 8 】

本発明により使用すべき触媒は、支持体(Traegkoerper)上にこの支持体の幾何学的表面上に被覆の形で施与されている触媒物質を含有する。有利な支持体は、セラミック又は金属からのハニカム体、開放セルセラミック又は金属製フォーム体、金属板又は不規則な形状の構造部材である。この触媒被覆の厚さは通常20～100 μm である。

【 0 0 1 9 】

この触媒配置の1つの利点は、その比較的低い熱容量である。更に、この全ての触媒物質は、1層の形での広がりにより非常に良好に反応成分に到達できる。このことは、大きい特異的触媒活性をもたらし、触媒作用プロセスの高い動力学をもたらし、即ち、この方法は自動車中での水素生産性への変動性要求に非常に迅速に従うことができる。この場合に重要なことは、このプロセスが断熱的に作動されることでもある。この触媒作用プロセスからは、例えばDE19727841A1の反応器中における場合のように熱交換体により熱は取り去られない。従って、本発明による方法は、自動車の冷時スタートによる非常に短い始動時間を示す。それというのも、不必要な構造部材を作動温度まで加温する必要がないからである。

40

【 0 0 2 0 】

この触媒物質は、微細な酸化物担体物質上に白金族金属少なくとも1種を含有する。この触媒物質とは、担持された触媒又は担体触媒である。この担体触媒の概念は、本発明の範囲では、この触媒物質のみに関し、その上に被覆の形で施与された担体触媒を有する支持

50

体からなる触媒とは明らかに区別される。

【 0 0 2 1 】

白金族金属用の酸化物担体物質としては、酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン又はこれらの混合酸化物及びゼオライトの群からの酸化物がこれに該当する。この大きい表面積上の触媒活性成分のできるだけ高分散性の分布を可能にするために、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有する物質が有利である。このような担体触媒を製造するための及びこれによる不活性支持体の被覆のための技術は当業者には公知である。

【 0 0 2 2 】

熱的安定化のため及び促進剤として、この触媒物質は、付加的に、酸化ホウ素、酸化ビスマス、酸化ガリウム、アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、B族元素の酸化物及び希土類金属の酸化物の群から選択された酸化物少なくとも1種を触媒物質の全質量に対して40質量%までの濃度で含有することもできる。

10

【 0 0 2 3 】

この触媒物質は、貴金属としてロジウム0.1~2質量%(その全質量に対して)を含有するのが有利である。ロジウムは蒸気改質のための高い活性を有し、この際、同時に白金によるそれと比べたその酸化活性は低い。これにより、この触媒の入口での出発混合物の部分的酸化は減衰され、触媒を破壊することのありうる高い温度ピークは避けられる。このプロセスの必要性に酸化活性を適合させるために、この触媒物質は、なお白金をロジウム対白金の質量比20:1~2:1、有利に10:1~3:1で含有することができる。この際に重要なことは、触媒の入り口での激しい酸化を避けるために、白金の質量割合がロジウムのそれよりも低いことである。

20

【 0 0 2 4 】

ロジウム及び場合により白金を活性酸化アルミニウム上に含有する触媒物質を使用するのが有利である。この触媒物質は、すす沈着を低下させ硫黄抵抗を高めるために、付加的になお酸化セリウムを含有することができる。

【 0 0 2 5 】

この方法は、脂肪族又は芳香族炭化水素又は炭化水素混合物、例えばガソリン又はジゼル油を用いて作動させることができる。使用炭化水素に応じて、蒸気/炭素-比S/C0.7~4で作動させることができる。この際、出発混合物の空気過剰率 λ 及びその予熱温度を、触媒の出口で600~900の温度が生じるように選択する。

30

【 0 0 2 6 】

この提案の方法は、燃料電池(Brennstoffzelle)を備えた自動車のボードでの水素の取得のための全方法の一部分のみを表している。この全方法は、自熱式改質に加えてなお改質物からの例えば1以上の水ガス-シフト-工程による一酸化炭素の除去のための方法工程を包含する。更に、この全方法は、燃料電池の陽極排ガスの触媒的燃焼をも包含する。この水ガス-シフト-工程の反応及び触媒的燃焼は、発熱性であり、車両の長時間作動時に出発混合物の約270~350の適当な予熱温度までの予備加熱のために必要な熱量を提供する。

【 0 0 2 7 】

冷時スタートの場合に、この触媒を、全システムを触媒に接しての接触部分的酸化により迅速に作動温度まで加熱するために、炭化水素及び空気酸素のみを含有する出発混合物で短時間作動させる。作動温度に到達の後に、出発混合物に水蒸気を供給することにより自熱式改質に移行させる。このために、作動温度を他の予備加熱手段によって調節することもできる。

40

【 0 0 2 8 】

【実施例】

例 1

イソオクタン及びトルエン(それぞれ50質量%)からの混合物を本発明の方法により改質させた。

【 0 0 2 9 】

50

この方法で使用される触媒は、触媒被覆された、1平方センチメートル当たり62セルのセル密度及び35mlの体積を有するセラミックハニカム体である。この触媒被覆は、ロジウム/酸化アルミニウム-担体触媒からなり、ハニカム体上に1リットル当たり150gの濃度で施与された。ロジウムの被覆濃度は1g/lであった。

【0030】

自熱式改質の実施のために、液状の炭化水素を蒸気化させた。引き続き蒸気化された出発物質及び必要な空気をそれぞれ別々に350℃まで加熱し、次いで一緒に、先ず触媒的部分酸化により約600℃のその作動温度まで予備加熱するために触媒上に導いた。この作動温度の達成の後に、必要量の水蒸気を出発混合物に配量添加した。定常状態作動下に、触媒に次の物質量を負荷させた：

イソオクタン/トルエン 267 g/h
水 526 g/h
空気 908 Nm³/h。

【0031】

触媒から出る生成ガス混合物の温度は680～700℃であった。

【0032】

乾燥改質物は、水素36体積%、一酸化炭素12.2体積%、二酸化炭素11.8体積%及び窒素40体積%を含有した。これから、 $P_{k a t} = 39 \text{ Nm}^3 / \text{lh}$ 又は $P_{E M} = 39 \text{ Nm}^3 / \text{gh}$ の水素生産性が算出された。

【0033】

例2

イソオクタンを本発明の方法で改質させた。例1と同じ触媒及び同じ作動条件下に使用した。

【0034】

定常状態作動下に、触媒に次の物質量を負荷させた：

イソオクタン 267 g/h
水 509 g/h
空気 981 Nm³/h。

【0035】

触媒から出る生成ガス混合物の温度は、680～700℃であった。

【0036】

この乾燥改質物は、水素37体積%、一酸化炭素12.0体積%、二酸化炭素9.4体積%及び窒素40.6体積%を含有した。これから、 $P_{k a t} = 40 \text{ Nm}^3 / \text{lh}$ 又は $P_{E M} = 40 \text{ Nm}^3 / \text{gh}$ の水素生産性が算出された。

【0037】

これに反して、WO99/48805の例7からは、500g/lの触媒顆粒の典型的嵩密度の仮定の下で、 $P_{k a t} = 1.8 \text{ Nm}^3 / \text{lh}$ 又は $P_{E M} = 3.6 \text{ Nm}^3 / \text{gh}$ の水素生産性が得られただけである。

【0038】

従って、本発明による方法の水素生産性は、公知方法よりも何倍も大きく、従って同じ水素生産性で、このために必要な反応器の著しい縮小が可能である。

フロントページの続き

- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 シュテファン ヴィーラント
ドイツ連邦共和国 オッフェンバッハ シュタルケンブルクリング 27
- (72)発明者 フランク バウマン
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ルーベンスシュトラッセ 3
- (72)発明者 ライナー アールボルン
ドイツ連邦共和国 ハーナウ アム シュタインハイマー トーア 20

審査官 安齋 美佐子

- (56)参考文献 特開平06-092603(JP, A)
米国特許第04522894(US, A)
特開平07-187605(JP, A)
特開平01-145301(JP, A)
特開昭58-196849(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 3/32-3/48