

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-29844

(P2010-29844A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/58 (2006.01)	B O 1 J 23/58 M	4 G 1 4 O
B O 1 J 32/00 (2006.01)	B O 1 J 32/00	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/63 (2006.01)	B O 1 J 23/56 3 O 1 M	
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10 3 O 1 A	
C O 1 B 3/40 (2006.01)	C O 1 B 3/40	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 18 頁)		

(21) 出願番号 特願2009-139547 (P2009-139547)
 (22) 出願日 平成21年6月10日 (2009.6.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-176373 (P2008-176373)
 (32) 優先日 平成20年7月4日 (2008.7.4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(出願人による申告) 平成19年度石油天然ガス・金属
 鉱物資源機構「天然ガス有効利用技術」委託研究、産業
 技術力強化法19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000004411
 日揮株式会社
 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 (71) 出願人 000000284
 大阪瓦斯株式会社
 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
 (74) 代理人 100091513
 弁理士 井上 俊夫
 (72) 発明者 藤江 宏一
 茨城県東茨城郡大洗町成田町2205 日
 揮株式会社技術研究所内
 (72) 発明者 渡邊 嘉之
 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-
 1 日揮株式会社内

最終頁に続く

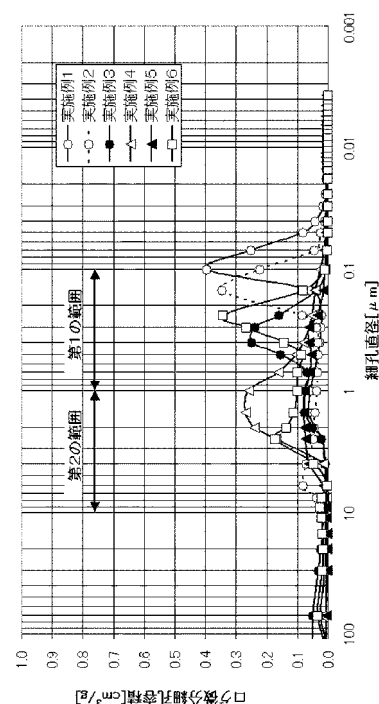
(54) 【発明の名称】 炭化水素の接触部分酸化用の触媒及び合成ガスの製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐熱衝撃性の高い炭化水素の接触部分酸化用の
 触媒及びこの触媒を用いた合成ガスの製造方法を提供す
 る。

【解決手段】炭化水素の接触部分酸化用の触媒は、原料
 炭化水素に酸素、スチームを添加して原料炭化水素を接
 触部分酸化し、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製
 造するときに用いられ、無機酸化物からなる担体に活性
 金属を担持してなり、前記担体における0.1 μm 以上
 、1.0 μm 未満の第1の範囲内の孔径を持つ細孔の容
 積の合計値が、全細孔容積の32%以上を占め、前記担
 体における1.0 μm 以上、10 μm 以下の第2の範囲
 内の孔径を持つ細孔の容積の合計値が、全細孔容積の1
 4%以上を占めている。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタンと炭素数 2 以上の軽質炭化水素との少なくとも一方を含む原料炭化水素に少なくとも酸素及びスチームを添加して原料炭化水素を接触部分酸化し、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造するときに用いられ、無機酸化物からなる担体に活性金属を担持してなる炭化水素の接触部分酸化用の触媒であって、

この触媒の細孔分布における $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 未満の第 1 の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積の合計値が、全細孔容積の 32% 以上を占めることと、

前記細孔分布における $1.0 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 未満の第 2 の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積の合計値が、全細孔容積の 14% 以上を占めることと、を備えたことを特徴とする炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

10

【請求項 2】

前記第 1 の範囲内の細孔直径の細孔分布曲線と第 2 の範囲内の細孔直径の細孔分布曲線とが連続していることを特徴とする請求項 1 に記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

【請求項 3】

前記触媒の比表面積が $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $7.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

【請求項 4】

前記触媒の全細孔容積が $0.05 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、 $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか一つに記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

20

【請求項 5】

前記無機酸化物からなる担体の第 1 の構成元素は Al であり、前記担体は単位重量あたりに Al_2O_3 換算で 30 重量% 以上、90 重量% 以下の Al を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一つに記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

【請求項 6】

前記無機酸化物からなる担体は、前記第 1 の構成元素に加え、アルカリ土類金属に属する元素、希土類金属に属する元素、Sc、Bi、Zr、Si 及び Ti からなる元素群から選択される少なくとも 2 種類の元素の酸化物を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

30

【請求項 7】

前記アルカリ土類金属に属する元素は、Mg、Ca、Sr 及び Ba であり、前記希土類金属に属する元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er 及び Yb であることを特徴とする請求項 6 に記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

【請求項 8】

前記無機酸化物からなる担体は Y、Ce、Ca、Mg、Sc、Sm から選択される 1 種類以上の元素により安定化されたジルコニアを含むことを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

【請求項 9】

前記安定化されたジルコニアはイットリアにより安定化されたイットリア安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項 8 に記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

40

【請求項 10】

前記イットリア安定化ジルコニアは、イットリアを 2 モル% 以上、10 モル% 以下の範囲で含有することを特徴とする請求項 9 に記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

【請求項 11】

前記活性金属は、周期律表 VIII 族の元素から選択された 1 種類以上の金属であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか一つに記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

【請求項 12】

前記周期律表 VIII 族の元素は、Ru、Pt、Rh、Pd、Os 及び Ir であることを特

50

徴とする請求項 1 1 に記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

【請求項 1 3】

前記活性金属を、触媒の単位重量当たり 0 . 0 5 重量 % 以上、5 . 0 重量 % 以下含むことを特徴とする請求項 1 ないし 1 2 のいずれか一つに記載の炭化水素の接触部分酸化用の触媒。

【請求項 1 4】

メタンと炭素数 2 以上の軽質炭化水素との少なくとも一方を含む原料炭化水素に酸素及びスチームを添加してなる原料ガスであって、原料炭化水素に水素が含まれていることにより及び / または水素を添加することにより水素が含まれる原料ガスを、反応器内に供給する工程と、

前記反応器内に設けられた請求項 1 ないし 1 3 のいずれか一つに記載の触媒と前記原料ガスとを加熱状態で接触させて、原料炭化水素を接触部分酸化し、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造する工程と、を含むことを特徴とする合成ガスの製造方法。

【請求項 1 5】

前記合成ガスを製造する工程において、前記触媒と原料ガスとが加熱状態で接触する領域には、当該触媒が 2 0 0 ~ 1 5 0 0 の温度範囲に亘って 2 5 0 / 秒 ~ 1 3 0 0 / 秒の温度変化を受ける領域が含まれていることを特徴とする請求項 1 4 に記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 1 6】

前記原料ガスを 2 0 0 ~ 5 0 0 に予備加熱した後に、圧力が常圧 ~ 8 M P a、空間速度 (G H S V) が $5 . 0 \times 1 0^3$ (N L / L / H r) ~ $1 . 0 \times 1 0^6$ (N L / L / H r) の条件で反応器内に供給し、断熱反応条件下で触媒と接触させることを特徴とする請求項 1 4 または 1 5 に記載の合成ガスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、メタン及び炭素数 2 以上の炭化水素を含む天然ガスや随伴ガス等の軽質炭化水素に対し、酸素を添加して部分酸化を行うことにより G T L、D M E、メタノール、アンモニア、水素製造等の原料ガスとなる一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造するときに用いられる触媒、及び合成ガスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、石油、石炭等化石燃料の大量消費に起因する地球環境問題や将来の石油資源の枯渇問題が取り上げられていることから、天然ガス等から製造されるクリーンな燃料である G T L (炭化水素液体燃料) や D M E (ジメチルエーテル) が注目されている。G T L や D M E を製造する原料ガスは合成ガスと呼ばれ、一酸化炭素と水素とを含んでいる。

【0 0 0 3】

このような合成ガスを製造する手法としては、天然ガス等をスチームにより改質するスチーム改質法 (S M R)、無触媒下で酸素を用いる部分酸化法 (P O X)、あるいは酸素バーナーを用いた酸化反応とスチーム改質反応とを同一反応器内で行うオートサーマルリフォーミング法 (A T R 法) 等が従来より知られている。本件出願人は、これら従来法と比較して装置構成が簡素であり、反応中におけるすすの発生や炭素析出等の問題が少ない接触部分酸化法 (C P O 法 : Catalytic Partial Oxidation) を採用した合成ガスの新たな製造プロセスを開発している。

【0 0 0 4】

C P O 法は、天然ガス等より分離された炭化水素ガスと、酸素含有ガスとを触媒の存在下で接触させることにより、炭化水素ガスを部分酸化して合成ガスを得る手法である (特許文献 1)。C P O 法はバーナーが無いいため C 2 以上の成分が含まれていてもブレリフォーマーを必要としない点において、オートサーマルリフォーミング法に比較して優れている。更に触媒による反応の速度が極めて大きいため、数万 ~ 数百万の高 S V 条件下でも反

10

20

30

40

50

応が完結することから反応器が小さくなるという利点がある。

この反応はメタンを例にとれば主として下記の反応が含まれる。

- (1) $\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO} \quad \Delta H_{298} = -36 \text{ kJ/mol}$
 (2) $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_{298} = -879 \text{ kJ/mol}$
 (3) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H_{298} = -42 \text{ kJ/mol}$
 (4) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2 \quad \Delta H_{298} = +206 \text{ kJ/mol}$
 (5) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \quad \Delta H_{298} = +248 \text{ kJ/mol}$

【0005】

(1)～(5)の反応は併発あるいは逐次的に進行し、出口ガス組成は平衡に支配されるが、反応全体としては非常に大きな発熱反応である。これらの反応のなかでも(1)と(2)の反応速度は極めて大きく、特に(2)の完全酸化の反応熱が大きいため触媒層入口にて急激に温度が上昇する。図8に示した実線は、反応器の入口側から出口側に至るまでの位置を横軸にとり、縦軸に触媒層の温度をとった温度分布であるが、例えば200～300程度の温度で原料ガスが供給されると、前記発熱反応の影響を受けて触媒層入口部の温度は例えば1200～1500程度まで急激に上昇する。そして反応速度が比較的小さな例えば(4)、(5)の吸熱反応の影響により触媒層の温度は次第に低下し、やがて約1000程度で熱的に平衡な状態となる。

【0006】

こうした触媒層の温度分布は、例えば原料ガスの組成の変化や微小な圧力変動等により急速に変化し、触媒層の温度が極大となる位置もこれらの変化に応じて例えば図8中に破線や一点鎖線にて示すように反応器の上流側や下流側へと移動する。例えば反応器中の温度分布が図8中に実線で示した状態から破線で示した状態へと変化した場合には、横軸にA点で示した位置に充填されている触媒は、例えば数百度から1200～1500程度にまで急激に加熱される。そしてこの温度変化は例えば1秒未満～数秒程度で起きるため当該領域の触媒は例えば250/秒～1300/秒程度の急激な温度変化に晒されることになる。一方、実線で示した温度分布が一点鎖線で示した温度分布へと変化した場合には、例えばB点の位置に充填されている触媒は冷却されて既述のA点と同程度に急激な温度変化に晒される。

【0007】

こうした触媒層内温度分布の変化は、反応器の運転中断続的に発生することから、反応器の入口付近に充填されている触媒は常にこのような急激な加熱や冷却を繰り返し受ける。そして反応器に充填されている触媒は、例えば球状、タブレット、円柱状、ハニカム状、モノリス状、リング状、ガーゼ状、発泡体等に形成されているため、こうした加熱や冷却に伴う急激な膨張と収縮による応力変化、即ち熱衝撃を受けて触媒が破壊、粉化し、触媒層の目詰まりを引き起こしてしまう。触媒層が目詰まりを起こすと、反応器の圧力損失が上昇して運転を継続できなくなってしまうおそれもあることから、CPO法に用いる触媒には耐熱衝撃性の高いものが求められている。

【0008】

なお特許文献2にはジルコニアを主成分する担体に活性金属を担持することにより耐熱衝撃性能を高めたCPO法に用いる触媒が記載されている。しかしながら当該触媒は800～1200の温度範囲に亘って60/秒～100/秒の温度変化を適用範囲としており、既述の温度変化と比較して非常に穏和な条件であり、本件出願人の開発しているCPOプロセスには適していない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2007-69151号公報：第0038段落～第0042段落

【特許文献2】特許第4020428号公報：請求項1、第0027段落

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

本発明は、このような事情の下になされたものであり、その目的は、耐熱衝撃性の高い炭化水素の接触部分酸化用の触媒及びこの触媒を用いた合成ガスの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明に係る炭化水素の接触部分酸化用の触媒は、メタンと炭素数 2 以上の軽質炭化水素との少なくとも一方を含む原料炭化水素に少なくとも酸素及びスチームを添加して原料炭化水素を接触部分酸化し、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造するときに用いられ、無機酸化物からなる担体に活性金属を担持してなる炭化水素の接触部分酸化用の触媒であって、

10

この触媒の細孔分布における $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1.0 \mu\text{m}$ 未満の第 1 の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積の合計値が、全細孔容積の 32 % 以上を占めることと、

前記細孔分布における $1.0 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 未満の第 2 の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積の合計値が、全細孔容積の 14 % 以上を占めることと、を備えたことを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

この触媒は、更に、前記第 1 の範囲内の細孔直径の細孔分布曲線と第 2 の範囲内の細孔直径の細孔分布曲線とが連続しており、前記触媒の比表面積が $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $7.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、全細孔容積が $0.05 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、 $0.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。また前記無機酸化物からなる担体の第 1 の構成元素は Al であり、前記担体は単位重量あたりに Al_2O_3 換算で 30 重量 % 以上、90 重量 % 以下の Al を含み、さらにこの無機酸化物からなる担体は、前記第 1 の構成元素に加え、アルカリ土類金属に属する元素、希土類金属に属する元素、Sc、Bi、Zr、Si 及び Ti からなる元素群から選択される少なくとも 2 種類の元素の酸化物を含むとよい。前記アルカリ土類金属に属する元素は、Mg、Ca、Sr 及び Ba であり、前記希土類金属に属する元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er 及び Yb である場合が好適である。このとき前記無機酸化物からなる担体は、例えばイットリア安定化ジルコニアなどの Y、Ce、Ca、Mg、Sc、Sm から選択される 1 種類以上の元素により安定化されたジルコニアを含むことが好ましく、安定化されたジルコニアがイットリア安定化ジルコニアである場合には、イットリアを 2 モル % 以上、10 モル % 以下の範囲で含有しているとよい。

20

30

【 0 0 1 3 】

また前記活性金属は、例えば Ru、Pt、Rh、Pd、Os 及び Ir 等の周期律表 VIII 族の元素から選択された 1 種類以上の金属であって、この活性金属が触媒の単位重量あたりに 0.05 重量 % 以上、5.0 重量 % 以下含まれているとよい。

【 0 0 1 4 】

次いで他の発明に係わる合成ガスの製造方法は、メタンと炭素数 2 以上の軽質炭化水素との少なくとも一方を含む原料炭化水素に酸素及びスチームを添加してなる原料ガスであって、原料炭化水素に水素が含まれていることにより及び / または水素を添加することにより水素が含まれる原料ガスを、反応器内に供給する工程と、

40

前記反応器内に設けられた上記各触媒と前記原料ガスとを加熱状態で接触させて、原料炭化水素を接触部分酸化し、一酸化炭素と水素とを含む合成ガスを製造する工程と、を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

ここで前記合成ガスを製造する工程において、前記触媒と原料ガスとが加熱状態で接触する領域には、当該触媒が 200 ~ 1500 の温度範囲に亘って $250 / \text{秒} \sim 1300 / \text{秒}$ の温度変化を受ける領域が含まれている場合が好適であり、前記原料ガスは 200 ~ 500 に予備加熱した後に、圧力が常圧 ~ 8 MPa、空間速度 (GHSV) が $5.0 \times 10^3 (\text{NL} / \text{L} / \text{Hr}) \sim 1.0 \times 10^6 (\text{NL} / \text{L} / \text{Hr})$ の条件で反応器

50

内に供給し、断熱反応条件下で触媒と接触させることが好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、温度変化による耐熱衝撃性能の高い、 $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の第1の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積に対して32%以上、 $1.0\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の第2の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積に対して14%以上を占めている触媒を用いることにより、熱衝撃を受けても破壊、粉化しにくい炭化水素の接触部分酸化用の触媒を得ることができる。これによりCPOプロセスの反応器の入口など稼動中に繰り返し熱衝撃を受ける領域に当該触媒を充填しても、触媒の破壊、粉化による触媒層の目詰まりといったトラブルが発生しにくくなり信頼性の高いプロセスとすることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の合成ガスの製造方法に用いられる装置を示す概略図である。

【図2】実施例に係わる担体のログ微分細孔容積分布曲線図を示す説明図である。

【図3】比較例に係わる担体のログ微分細孔容積分布曲線図を示す説明図である。

【図4】実施例に係わる担体に熱衝撃を加えた後の外観写真である。

【図5】他の実施例に係わる担体に熱衝撃を加えた後の外観写真である。

【図6】比較例に係わる担体に熱衝撃を加えた後の外観写真である。

【図7】他の比較例に係わる担体に熱衝撃を加えた後の外観写真である。

20

【図8】反応器内のガス流れ方向における位置と触媒層の温度との関係を示す特性図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

(第1の実施の形態)

本発明の第1の実施の形態に係わる触媒において、無機酸化物である担体の製造は、例えば先ずベーマイト、擬ベーマイトあるいは水酸化アルミニウム等のアルミナ前駆体の粉末又は γ 、 η 、 χ 、 α -アルミナ等のアルミナ粉末を用意し、これら粉末に例えばバリウムの塩、例えば硝酸塩や酢酸バリウム等の有機酸塩の粉末あるいはその水溶液等とYSZの粉末等と、必要に応じて成型助剤としてのバインダーとを混合し、その混合物に水を添加して水分を調整する方法などにより行う。次いで、適宜水分調整を行った後例えば押し出し成型、打錠成型、プレス等、加圧により成型することで例えば円柱状、タブレット、ハニカム、リング状等の成型体を形成する。

30

【0019】

得られた成型体群は、必要に応じ加熱乾燥した後、焼成炉にて例えば $900 \sim 1800$ で例えば24時間焼成を行うことにより、アルミナを主成分とし、副成分としてBaOやYSZ及び一部がBaとAlとの複合酸化物(例えばスピネル化合物である BaAl_2O_4 やバリウムヘキサアルミネート($\text{BaAl}_6\text{O}_{19}$)等)、又はBaとZrとの複合酸化物(例えば BaZrO_3 等)のバリウム酸化物を含む無機酸化物担体を得られる。この担体中におけるアルミニウムの含有量は、好ましくはアルミナ換算で30重量%~90重量%、より好ましくは40重量%~80重量%、更に好ましくは50重量%~80重量%である。バリウムの含有量は好ましくはBaO換算で5重量%~30重量%、更に好ましくは5重量%~20重量%である。またYSZの含有量は、例えばイットリア(Y_2O_3)を2モル%~10モル%の範囲で含むYSZの重量換算で好ましくは5重量%~40重量%、更に好ましくは10重量%~30重量%である場合が好適である。

40

【0020】

ここでアルミナに副成分(BaやYSZ)を添加する方法は既述の方法に限られるものではなく、例えば副成分の添加割合に応じて周知の含浸法や沈殿法やゾルゲル法等、一般に良く知られた各種の調製法を用いてもよいことは勿論である。また、当該担体中に含まれるAl以外の成分はこれらに限定されるものではなく、例えばMg、Ca、Sr及びB

50

a等のアルカリ土類金属に属する元素、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er及びYb等の希土類金属に属する元素、Sc、Bi、Zr、Si及びTiからなる元素群から選択される少なくとも2種類の元素の酸化物及びYSZ以外の安定化ジルコニアが含まれていてもよい。また更には、これらの元素群に含まれていない元素を含んでいてもよい。

【0021】

以上に述べた手法により調製された担体は、従来用いられているアルミナ系の担体が備えている $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ (以下、第1の範囲という)の細孔直径を持つ細孔に加え、 $1.0\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ (以下、第2の範囲という)の細孔直径を持つ細孔を比較的多く含んでいる。そして、後述の実施例にて実験結果を示すように、第1の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積の合計値が全細孔容積の32%以上、また第2の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積の合計値が全細孔容積の14%以上である場合に耐熱衝撃性の高い担体が得られることを確認している。そして更にはこれら第1の範囲の細孔分布と、第2の範囲の細孔分布とを例えばログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合に、これら2つの分布曲線が連続していることが好ましく、また担体の比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、全細孔容積が $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲内であるとよい。ここで「2つの細孔分布曲線が連続している」とは、当該担体の細孔分布を上述のように例えばログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合に、第1の範囲から第2の範囲へと連なる当該分布曲線の途中にログ微分細孔容積が $0[\text{cm}^3/\text{g}]$ となる領域が無いことをいう。このログ微分細孔容積は、後述の図2に示した実施例1に係わる担体の $0.24[\mu\text{m}]$ におけるプロットのように、少なくとも $0.02[\text{cm}^3/\text{g}]$ 程度は存在することが好ましい。なお、担体の細孔容積と細孔直径とは対応関係にあり、ログ微分細孔容積分布曲線は担体の細孔直径の細孔分布を表している曲線といえる。

10

20

【0022】

ここで耐熱衝撃性の高い触媒を得るためには、上述のように活性金属を担持する前の担体の段階にて上述の要件を満たしていればよい。但し、後述のように触媒に担持される活性金属は全触媒重量の $0.05\text{重量}\% \sim 5.0\text{重量}\%$ 程度に過ぎず、活性金属を担持した後であってもこれらの指標値は大きく変化しないこと、また一度担持した活性金属を除去してこれらの指標値を計測することは現実的でないことから、活性金属を担持した後の触媒であっても上述の各指標値を満たす触媒は、高い耐熱衝撃性を備えるといえる。なお、全触媒重量の $0.05\text{重量}\% \sim 5.0\text{重量}\%$ 程度の活性金属を担持する前後で前述の各指標値が殆ど変化しないことについては、本発明者らは実験により確認している。

30

【0023】

以上のことから、活性金属を担持した後の触媒において、第1の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積の合計値が全細孔容積の32%以上、また第2の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積の合計値が全細孔容積の14%以上であることを少なくとも満足し、更には当該触媒においてこれら第1の範囲の細孔分布と、第2の範囲の細孔分布とを例えばログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合に、これらの分布曲線が連続していること、また触媒の比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、全細孔容積が $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲内であることを満たす触媒は、高い耐熱衝撃性を備えているといえる。

40

【0024】

このような特徴を備えた担体の調製法は、例えば予備実験により上述の調製法を組み合わせ種々の担体群を調製し、水銀ポロシメータなどを用いた水銀圧入法により細孔容積分布を計測して、各調製法の中から上述の条件を満たす担体をスクリーニングすることによって特定する。そしてスクリーニングの結果残った担体の中から、例えば耐熱衝撃性能の最も高い担体の調製法やコストの安価な調製法を選定し、当該調製法により耐熱衝撃性の高い担体を工業的規模で製造するとよい。ここで水銀圧入法による細孔分布測定においては、一般的に $0.003\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の範囲の直径を有する細孔の細孔容積及びその分布曲線を計測することができる。 $0.003\mu\text{m}$ よりも小さな細孔容積は、例えばガ

50

ス吸着法などにより計測することができるが、本実施の形態に係わる担体には殆ど含まれていないと考えられる。

【0025】

耐熱衝撃性に優れた前記細孔分布構造を有する担体を製造するには上述の組成及び製造法だけでなく成型法が重要であり押し出し成型法、打錠成型法、プレス法等の加圧成型する方法が好ましく、例えば転動造粒法のように殆ど加圧せずに成型する方法では本発明のような細孔分布構造を有する担体を得ることは困難な場合もある。

【0026】

以上に説明した手法により調製された担体に対して、活性金属である周期律表VIII族の元素の塩、例えばRu（ルテニウム）、Pt（白金）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）、Os（オスミウム）及びIr（イリジウム）の塩、例えばRuの場合には硝酸ルテニウム水溶液などを噴霧し、当該担体に含浸させる。続いてこの担体を乾燥した後、電気炉内にて例えば600で3時間焼成を行うことにより、前記担体にルテニウムなどのVIII族の元素が担持された本発明の触媒を得る。なお活性金属の担持方法はこの例に限定されるものではなく、VIII族の元素の水溶液又は溶液を担体にコーティングするかまたはポアフィリング法あるいは担体に選択吸着させるなどの方法を採用してもよい。

10

【0027】

ここで一般に固気反応や固液反応に用いられる触媒は、既述の第1の範囲に相当する0.1 μ m~1.0 μ mないしこれより細孔直径の小さなメゾ細孔やミクロ細孔などと呼ばれる0.1 μ m以下の細孔容積を増やすことにより、触媒の比表面積を大きくしてできるだけ多くの活性金属を触媒表面に均一に分散する工夫がなされてきた。これに対して本実施の形態に係わる触媒は、既述のように従来着目されていなかった1.0 μ m~10 μ m（第2の範囲）といった大きな細孔直径を持つ細孔を全細孔容積の14%以上という比較的高い割合で含み、更に従来の触媒が備えていた細孔直径のなかでも孔径の大きな領域である0.1 μ m~1.0 μ m（第1の範囲）の細孔容積が全体の32%以上となっている。

20

【0028】

こうした構成を備えた触媒の耐熱衝撃性が向上する理由は明らかでないが、一般に多孔質の部材は細孔が歪むことなどによってこれに加わる応力のある程度緩和することができる。本実施の形態に係わる触媒についても多数の細孔が形成されていることから、これらの細孔が歪むことなどにより触媒に加わる熱衝撃を吸収することができるのではないかと考えられる。特に本実施の形態に係わる触媒は、後述の実施例に示すように第1の範囲から第2の範囲へかけて幅広い連続した比較的大きな細孔直径の細孔を多く含む細孔分布を備えているので、例えば200~1300といった非常に広い温度範囲に亘って急激な熱衝撃を受けたとしても、触媒内に存在する種々の細孔直径を持つ細孔のいずれかによって効率よく触媒に加わる応力を吸収することができる可能性がある。この結果、細孔直径の分布が特定の孔径に集中している場合に比べてより柔軟に応力を吸収することができ、その結果、破壊、粉化されにくい触媒となっているのではないかと考えられる。また、0.1 μ m~10 μ mという第1、第2の範囲は200~300程度から1200~1500程度までの急激な温度変化によって生じる熱衝撃を吸収するのに適した細孔直径範囲となっている可能性もある。更に本発明の如くに担体としてアルミナ以外に2種以上の金属酸化物を添加した場合、単一成分と違い熱膨張率の異なる酸化物が複合していることにより急激な熱膨張や熱収縮による応力を吸収しているとも考えられる。

30

40

【0029】

図1は本発明の触媒を用いて合成ガスを製造するための装置を概略的に示した図である。4は円筒状の反応器であり、この中に本発明の触媒を充填して触媒層5が形成されている。この装置では、原料である軽質炭化水素に酸素、スチーム、二酸化炭素を添加してなる原料ガスを反応器4の上部の入口41から供給し、触媒層5を通過させて部分酸化反応を行わせ、反応器4の下方側の出口42から合成ガスが取り出される。

【0030】

50

ここで例えばRuを活性金属とした触媒では触媒層入口部では揮発性のRuO₄が形成され、反応中に飛散する恐れがある。そのためには原料ガス中において水素が水素対炭化水素モル比（水素／炭化水素）で0.001～0.1の範囲で含有されることが必要であるが、原料炭化水素を前処理脱硫反応器で処理する場合、水素濃度がこの範囲に入っていれば添加する必要は無く、脱硫後の炭化水素をそのまま供給することが出来る。また原料炭化水素中に水素が含まれていない場合には、水素を添加すればよい。

【0031】

さらに特願2004-298971に開示された如く、脱硫後の原料炭化水素をスチームで低温水蒸気改質し、炭素数2以上の炭化水素をメタンと水素に変換した後で当該原料を反応器4に導入し接触部分酸化してもよい。

10

【0032】

CPO反応では出口ガス組成は入口温度、圧力、及び原料ガス組成によって決まる平衡組成で支配される。このため求める合成ガスのH₂とCOの比によって原料ガス中の酸素濃度を決める必要があるがGTLやDME、メタノール、アンモニア用合成ガスの場合、酸素の含有量については、酸素のモル数／炭化水素中の炭素のモル数が0.2～0.8であることが好ましい。スチームは炭素析出を防止するだけでなく上記した合成ガス組成を支配する因子であることからスチームの含有量については、スチームのモル数／炭化水素中の炭素のモル数は0.2～3.0であることが好ましい。

【0033】

また、GTLやDME、メタノール用合成ガスの場合、求める合成ガスのH₂とCOの比を調整するために、原料ガス中に二酸化炭素を含有させることが好ましい。二酸化炭素の含有量については、二酸化炭素のモル数／炭化水素中の炭素のモル数が好ましくは0.01～0.6であり、より好ましくは0.1～0.3である。

20

【0034】

原料ガスは200～500の範囲内の例えば200～300に予備加熱されて反応器4内に供給され、反応器4の入口41における圧力は例えば常圧～8MPaである。また空間速度（GHSV）は、例えば 5.0×10^3 （NL/L/Hr）～ 1.0×10^6 （NL/L/Hr）であり、より好ましくは 2.0×10^4 （NL/L/Hr）～ 2.0×10^5 （NL/L/Hr）である。

【0035】

反応器4内に原料ガスを供給すると、触媒により背景技術の項目の（1）式と（2）式に示した酸化反応が起こり、図8にて説明したように触媒層5の入口では大きな発熱が生じるので当該部位の温度が上昇する。こうした領域において背景技術にて説明したように当該温度上昇の発生する位置が触媒層5の上流側や下流側へと移動した場合には、この移動する領域に充填されている触媒は200～300程度の温度から1200～1500程度までの急激な温度変化に伴う熱衝撃に晒されることになる。しかし本実施の形態に係わる触媒は、後述の実施例に示すように高い耐熱衝撃性能を備えていることから、熱衝撃を受けても破壊、粉化されにくくなっている。

30

【0036】

そして前記の急激に温度が上昇する領域よりも下流側の触媒層5では、既述の（1）～（5）式が同時に進行し平衡組成に到達するので、触媒層5の温度は原料ガスの組成と反応圧力によって決定される出口ガス組成の平衡温度、例えばGTL用合成ガスの場合は1000程度の温度に安定する。

40

この場合、反応器4の出口42では、1000における平衡で決まる組成のガス、即ちGTL用合成ガスに適した割合の一酸化酸素及び水素を含む合成ガスが得られる。

【0037】

この合成ガス中には二酸化炭素が含まれるが、後段の工程にて合成ガスから二酸化炭素が分離され、この二酸化炭素が原料ガスに加えられて反応器4内に供給され、こうして二酸化炭素が再使用（リサイクル）される。また原料ガス中に供給する二酸化炭素はこのようなCPOプロセスからのリサイクルに限られるものではなく、例えば合成ガスを原料と

50

してGTLを合成するフィッシャートロプシュ反応プロセス（FTプロセス）からの未反応ガス中に含まれる二酸化炭素をリサイクルしてもよい。また、この未反応ガスにはCOガスが含まれることからこの未反応ガスを原料ガスとしてリサイクルしたり、GTLの精製過程で得られる軽質炭化水素を含むガス（FT合成オフガスという）を原料ガスとしてリサイクルしたりしてもよい。

【0038】

また本発明に係る接触部分酸化用の触媒を製造する場合、原料ガス中に塩素分が含まれていて、焼成後においても一定濃度で塩素が残留すると反応器下流において露点以下の温度条件になる配管、機器等で応力腐食割れや減肉腐食が起こる。従って本発明の接触部分酸化触媒を製造する原料には塩素を含まない原料を用いるか、或いは塩素を除去することが好ましい。触媒中に残留する塩素はバリウムやVIII族の元素等の原料に起因する。そこで原料として水酸化物および硝酸塩や炭酸塩、有機酸塩他の塩素を含まない原料を用いることにより塩素を含有しない触媒を製造することが出来る。またVIII族の元素の原料として例えば塩化ロジウムや塩化ルテニウム等を使用する場合には、担持工程において塩素を除去する方法を採用してもよい。この塩素除去方法については例えば特開昭60-190240に開示されている方法によっても100ppm以下に除去することが出来るが、アルカリ水溶液で洗浄する等の方法によっても可能である。

10

【0039】

以上において、本発明の触媒を用いて製造する合成ガスは、GTLやメタノール、DME、水素等の原料として用いられることに限らず、アンモニアガスの合成原料として用いられるガスも含まれる。この場合には、例えば酸素プラントからの純度の高い酸素の代わりに空気や酸素富化空気を用い、空気や酸素富化空気及びスチームを原料炭化水素に添加して、水素、窒素及び一酸化炭素を含む合成ガスが得られる。この合成ガスは、後工程で一酸化炭素および二酸化炭素が除去されてアンモニアの合成原料となる。

20

【0040】

本実施の形態によれば以下の効果がある。温度変化による耐熱衝撃性能の高い、 $0.1\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の第1の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積に対して32%以上、 $1.0\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の第2の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積に対して14%以上、62%以下を占め、第1の範囲の細孔分布と第2の範囲の細孔分布とが連続している触媒を用いることにより、熱衝撃を受けても破壊、粉化しにくい炭化水素の接触部分酸化用の触媒を得ることができる。これによりCPOプロセスの反応器4の入口など稼動中に繰り返し熱衝撃を受ける領域に当該触媒を充填しても、触媒の破壊、粉化による触媒層5の目詰まりといったトラブルが発生しにくくなり信頼性の高いプロセスとすることができる。

30

【0041】

ここで本実施の形態に係わる触媒は反応器4内の触媒層5全体に充填する場合に限定されない。例えば既述の急激な温度変化を生じる位置が移動する領域、例えば触媒層5の上流側、全触媒層の5分の1～2分の1の領域に本実施の形態に係わる触媒を充填し、その下流側には従来型の担体を用いて製造した触媒を充填するようにしてもよい。

40

【0042】

（第2の実施の形態）

第2の実施の形態に係わる触媒は、アルミナを担体の主成分とし、Ca酸化物、Si酸化物及びMg酸化物を副成分として含んでいる。担体の製造方法については第1の実施の形態に係わる担体の製造方法と同様であるがアルミナ又はアルミナ前駆体の粉末にYSZの代わりにアルミナセメント及びシリカゾルと酸化マグネシウム粉末を添加した。当該担体中のAlの含有量は、 Al_2O_3 換算で好ましくは30重量%～90重量%、より好ましくは40重量%～80重量%、更に好ましくは50重量%～80重量%である。カルシウムの含有量はCaO換算で好ましくは5重量%～30重量%、より好ましくは10重量%～30重量%である。またケイ素の含有量は SiO_2 換算で好ましくは5重量%～30重量%、より好ましくは10重量%～20重量%である。そしてマグネシウムの含有量は

50

MgO換算で好ましくは5重量%～30重量%、より好ましくは10重量%～30重量%である。また、当該担体中に含まれる成分はこれらに限定されるものではなくAl、Ca、Si及びMg以外の元素を含んでいてもよい。

【0043】

当該担体においても第1の実施の形態の場合と同様に、例えば種々の調製法にて調製された担体群の中から、第1の範囲の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積の32%以上、第2の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積の14%以上、62%以下であり、更に好ましくは第1の範囲の細孔分布と、第2の範囲の細孔分布とを、例えばログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合にこれら2つの分布曲線が連続しており、また担体の比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $7.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、全細孔容積が $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の担体の調製法がスクリーニングなどにより選定される。

10

【0044】

そして例えばVIII族の元素であるルテニウム等を活性金属として担持し、図1に示すCOPプロセスに適用して合成ガスを製造する点は既述の第1の実施の形態と同様なので説明を省略する。

このように第2の実施の形態に係わる触媒は、第1の実施の形態に係る触媒とは担体の成分が異なっているが、後述の実施例に示すように高い耐熱衝撃性能を備えていることを確認できた。

【0045】

20

(第3の実施の形態)

第3の実施の形態に係る触媒は、アルミナを担体の主成分とし、Mg酸化物及びYSZを副成分として含み、アルミニウムの含有量は、アルミナ換算で好ましくは30重量%～90重量%、より好ましくは40重量%～80重量%、更に好ましくは50重量%～80重量%である。またマグネシウムの含有量はMgO換算で好ましくは5重量%～30重量%、より好ましくは10重量%～30重量%である。そしてYSZの含有量は、例えばイットリア(Y_2O_3)を2モル%～10モル%の範囲で含むYSZの重量換算で好ましくは5重量%～40重量%、より好ましくは10重量%～30重量%である。また当該担体の調製方法、活性金属の担持方法、例えばスクリーニングによる担体の調製方法の選定などの細孔直径の調整方法、COPプロセスへの適用などについては既述の第1の実施の形態と同様なので説明を省略する。また、当該担体中に含まれる成分はこれらに限定されるものではなく Al_2O_3 、MgOやYSZ以外の酸化物を含んでいてもよい。

30

【0046】

当該担体においても第1の実施の形態の場合と同様に、例えば種々の調製法にて調製された担体群の中から、第1の範囲の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積の32%以上、第2の範囲内の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積の14%以上、62%以下であり、更に好ましくは第1の範囲の細孔分布と、第2の範囲の細孔分布とを、例えばログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合にこれら2つの分布曲線が連続しており、また担体の比表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $7.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、全細孔容積が $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、 $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の担体の調製法がスクリーニングなどにより選定される。第3の実施の形態に係わる触媒によれば、後述の実施例に示すように高い耐熱衝撃性能が確認された。

40

【0047】

本発明に係わる炭化水素の接触部分酸化用の触媒の成分は、これまでに例示した第1の実施の形態～第3の実施の形態に限定されるものではなく、副成分である無機酸化物の元素には、Al以外に周期律表のIIA族、IIIA族、IVA族、IIB族、IIIB族、IVB族、及びランタノイドから選択される元素の酸化物、例えばマグネシウム、ケイ素、カルシウム、チタン、バリウム、イットリウム、ジルコニウム、ランタン及びセリウムからなる元素群から選択される少なくとも2種類の元素の酸化物を含んでいるとよい。また本実施の形態に係わる触媒の一般的な指標値として、全細孔容積は $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ ～ $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$

50

、比表面積は $0.5 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 7.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度であることが好ましい。

【実施例】

【0048】

（実験）

既述の（第1の実施の形態）～（第3の実施の形態）にて説明した、（i）第1の範囲（ $0.1 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$ ）内の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積に対して32%以上であること、（ii）第2の範囲（ $1.0 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ ）内の細孔直径を持つ細孔の容積が全細孔容積に対して14%以上であることと、更に（iii）この2つの範囲の細孔分布が連続していることの3つの要件を満たす担体及び、これらを満たしていない担体の成型体を各々調製し、これらの成型体に熱衝撃を加えて破壊、粉化の発生状況を確認した。試験は、マッフル炉にて担体5g～10gを1200℃まで加熱して10分間保持した後、当該担体を炉内から取り出してすぐに20℃に保持した1Lの水中に投入することにより温度差が約1200℃での急冷却による熱衝撃を与えた。その後水中より担体を取り出してマッフル炉に再び投入しこの操作を10回繰り返して急冷却と急加熱による熱衝撃試験を行った。水は原料ガスよりも比熱が大きく、且つ、1200℃といった高温での投入により担体からは水の蒸発潜熱が奪われることから、水の温度上昇を考慮しても、反応器4内で発生する250℃/秒～1300℃/秒程度の温度変化に匹敵する熱衝撃を当該担体に与えることができる。

10

【0049】

A．実験条件

20

実験には以下に示す4種類の組成が異なる担体を用いた。

担体A：第1の実施の形態にて述べた担体と同様の成分により構成され、アルミニウムをアルミナ換算で70重量%、バリウムをBaO換算で10重量%、イットリアを8モル%含むYSZを20重量%含んでいる。

担体B：第2の実施の形態にて述べた担体と同様の成分により構成され、アルミニウムをアルミナ換算で60重量%、カルシウムをCaO換算で20重量%、シリカをSiO₂換算で10重量%、及びマグネシウムをMgO換算で10重量%含んでいる。

担体C：第3の実施の形態にて述べた担体と同様の成分により構成され、アルミニウムをアルミナ換算で50重量%、マグネシウムをMgO換算で25重量%、イットリアを8モル%含むYSZを25重量%含んでいる。

30

担体D、E、F：アルミニウムをアルミナ換算で95重量%以上含み、高温で焼成してα-アルミナ化している。

各担体の細孔の細孔分布及び細孔容積は水銀ポロシメータを用いた水銀圧入法により計測した。

【0050】

（実施例1）市販の擬ペーマイト粉末とイットリア（Y₂O₃）を8モル%含むYSZ粉末に硝酸バリウム水溶液を混合し、その後110℃で3時間以上乾燥した。乾燥後の固形物を破碎し、成型助剤を添加して打錠成型機で直径5mm、高さ5mmのタブレット状の成型体である担体Aを調製した。この後、1200℃にて10時間焼成して担体A-1を調製した。細孔容積分布を（表1）に示し、ログ微分細孔容積分布曲線図を図2に白抜きの丸「○」でプロットし、実線で結んで表示した。第1の範囲の細孔容積は全体の49.61%、第2の範囲の細孔容積は全体の14.65%である。また第1の範囲の細孔分布と第2の範囲の細孔分布とをログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合にこれらの範囲が連続しており、（i）～（iii）の要件を満たしている。また担体の比表面積は6.4m²/g、全細孔容積は0.2cm³/gであった。

40

（実施例2）担体Aを1400℃にて10時間焼成して担体A-2を調製した。細孔容積分布を（表1）に示し、ログ微分細孔容積分布曲線図を図2に白抜きの丸「○」でプロットし、破線で結んで表示した。第1の範囲の細孔容積は全体の66.85%、第2の範囲の細孔容積は全体の24.49%である。また第1の範囲の細孔分布と第2の範囲の細孔分布とをログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合にこれらの範囲が連続しており、

50

(i) ~ (iii) の要件を満たしている。また担体の比表面積は $4.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、全細孔容積は $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。

(実施例3) 担体Aを1500 にて10時間焼成し担体A-3を調製した。細孔容積分布を(表1)に示し、ログ微分細孔容積分布曲線図を図2に黒塗りの丸「●」でプロットした。第1の範囲の細孔容積は全体の78.88%、第2の範囲の細孔容積は全体の18.20%であり、第1の範囲の細孔分布と第2の範囲の細孔分布とをログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合にこれらの範囲が連続しており(i) ~ (iii) の要件を満たしている。また担体の比表面積は $1.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、全細孔容積は $0.17 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。

【0051】

(実施例4) 市販の擬ベーマイト粉末とアルミナセメント及びシリカゾルと酸化マグネシウム粉末を実施例1と同様に水を添加して混合し乾燥後に打錠成型して担体Bを調製した。この担体Bを実施例1と同様に1400 にて焼成し担体B-1を得た。細孔容積分布を(表1)に示し、ログ微分細孔容積分布曲線図を図2に白抜きの三角「▲」でプロットした。第1の範囲の細孔容積は全体の32.31%、第2の範囲の細孔容積は全体の61.66%であり、第1の範囲の細孔分布と第2の範囲の細孔分布とをログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合にこれらの範囲が連続しており(i) ~ (iii) の要件を満たしている。また担体の比表面積は $1.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、全細孔容積は $0.23 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。

(実施例5) 市販の擬ベーマイト粉末とイットリア(Y_2O_3)を8モル%含むYSZ粉末に酸化マグネシウム粉末を実施例1と同様に水を添加して混合し乾燥後に打錠成型して担体Cを調製した。この担体Cを実施例1と同様に1400 にて焼成して担体C-1を得た。細孔容積分布を(表1)に示し、ログ微分細孔容積分布曲線図を図2に黒塗りの三角「▲」でプロットした。第1の範囲の細孔容積は全体の34.92%、第2の範囲の細孔容積は全体の53.00%であり、第1の範囲の細孔分布と第2の範囲の細孔分布とをログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合にこれらの範囲が連続しており(i) ~ (iii) の要件を満たしている。また担体の比表面積は $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、全細孔容積は $0.11 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。

(実施例6) 実施例1において市販の擬ベーマイト粉末とイットリア(Y_2O_3)を8モル%含むYSZ粉末に硝酸バリウム水溶液を混合した後、バインダーを添加し水分調整してから押し出し成型して乾燥した。その後1500 にて焼成し内径7mm、外径17mm、高さ約20mmのリング状の成型体である担体A-4を得た。細孔容積分布を(表1)に示し、ログ微分細孔容積分布曲線図を図2に白抜きの四角「□」でプロットした。第1の範囲の細孔容積は全体の52.02%、第2の範囲の細孔容積は全体の37.97%であり、第1の範囲の細孔分布と第2の範囲の細孔分布とをログ微分細孔容積分布曲線にて表した場合にこれらの範囲が連続しているので(i) ~ (iii) の要件を満たしている。また担体の比表面積は $2.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、全細孔容積は $0.24 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。

【0052】

(表1)

細孔径 $D[\mu\text{m}]$	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]
$10 \leq D$	0.015	7.37	0.0037	1.83	0.004	2.38	0.0056	2.43
$1 \leq D < 10$	0.0298	14.65	0.0495	24.49	0.0306	18.20	0.142	61.66
$0.1 \leq D < 1$	0.1009	49.61	0.1351	66.85	0.1326	78.88	0.0744	32.31
$0.01 \leq D < 0.1$	0.0577	28.37	0.0132	6.53	0.0009	0.54	0.0067	2.91
$D < 0.01$	0	0.00	0.0006	0.30	0	0.00	0.0016	0.69
合計	0.2034	100.00	0.2021	100.00	0.1681	100.00	0.2303	100.00
比表面積[m^2/g]	6.4		4.7		1.9		1.1	

細孔径 D[μm]	実施例5		実施例6	
	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]
$10 \leq D$	0.0038	3.35	0.0242	9.90
$1 \leq D < 10$	0.0601	53.00	0.0927	37.97
$0.1 \leq D < 1$	0.0396	34.92	0.127	52.02
$0.01 \leq D < 0.1$	0.0066	5.82	0.0003	0.11
$D < 0.01$	0.0033	2.91	0	0.00
合計	0.1134	100.00	0.2442	100.00
表面積[m^2/g]	0.5		2.4	

【 0 0 5 3 】

(比較例 1) 実施例 1 において打錠成型せずにその粉末を転動造粒法で成型して直径 3 mm ~ 5 mm の球状体を調製した。その後 1300 にて 10 時間焼成して担体 A - 5 を得た。細孔容積分布を (表 2) に示し、ログ微分細孔容積分布曲線図を図 3 に白抜きのひし形「」でプロットした。第 1 の範囲の細孔容積は全体の 94.84 %、第 2 の範囲の細孔容積は全体の 0.99 % であり、(ii)、(iii) の要件を満たしていない。

(比較例 2) 市販の擬ペーマイト粉末に成型助剤を添加して実施例 1 と同様に打錠成型し直径 3 mm、高さ 3 mm のタブレット状の成型体を調製しその後 1300 にて 10 時間焼成して担体 D を得た。細孔容積分布を (表 2) に示し、ログ微分細孔容積分布曲線図を図 3 に黒塗りのひし形「」でプロットした。第 1 の範囲の細孔容積は全体の 94.47 %、第 2 の範囲の細孔容積は全体の 0.53 % であり (ii)、(iii) の要件を満たしていない。

【 0 0 5 4 】

(比較例 3) 瀬戸チップ工業社製アルミナ担体(3mm~5mm球状品)を1300にて10時間焼成して担体Eを得た。細孔容積分布を(表2)に示し、ログ微分細孔容積分布曲線図を図3に白抜きの丸「○」でプロットした。第1の範囲の細孔容積は全体の95.83%、第2の範囲の細孔容積は全体の0.67%であり、(ii)、(iii)の要件を満たしていない。

(比較例 4) 比較例 3 の瀬戸チップ工業社製アルミナ担体を 1600 にて 10 時間焼成して担体 F を得た。細孔容積分布を (表 2) に示し、ログ微分細孔容積分布を図 3 に黒抜きの丸「●」でプロットした。第 1 の範囲の細孔容積は全体の 75.78%、第 2 の範囲の細孔容積は全体の 2.28% であり、(ii)、(iii) の要件を満たしていない。

【 0 0 5 5 】

(表 2)

細孔径 D[μm]	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]	細孔容積 [cm^3/g]	容積率 [%]
$10 \leq D$	0.0024	0.88	0.0022	1.16	0.0012	0.89	0.0013	2.69
$1 \leq D < 10$	0.0027	0.99	0.001	0.53	0.0009	0.67	0.0011	2.28
$0.1 \leq D < 1$	0.2591	94.84	0.1793	94.47	0.1286	95.83	0.0366	75.78
$0.01 \leq D < 0.1$	0.0061	2.23	0.0043	2.27	0.0027	2.01	0.0056	11.59
$D < 0.01$	0.0029	1.06	0.003	1.58	0.0008	0.60	0.0037	7.66
合計	0.2732	100.00	0.1898	100.00	0.1342	100.00	0.0483	100.00

なお（比較例１）～（比較例４）においては、担体の比表面積の測定は行わなかったが、一般的な担体性状からおよそ $10 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあると考えられる。

【 0 0 5 6 】

B．実験結果

(実施例 1～実施例 6)の代表的な実験結果として(実施例 1)及び(実施例 6)に係わる担体に対してマッフル炉による急加熱、水中への投入による急冷却を 10 回繰り返した後の外観写真を各々図 4、図 5 に示し、(比較例 1～比較例 4)の代表的な実験結果として(比較例 1)について同様の熱衝撃試験を 3 回繰り返した結果の外観写真を図 6 に示し、(比較例 2)についての同様の実験を 4 回繰り返した結果の外観写真を図 7 に示す。

【0057】

図 4 に示した(実施例 1)の実験結果によれば、1200 から常温までの急激な冷却と加熱に伴う熱衝撃を 10 回繰り返し受けたにも拘らず、各成型体の破壊や粉化は確認されなかった。図 5 に示した(実施例 6)の結果においても同様である。また(実施例 2～実施例 5)の実験結果においても図 4、図 5 と同様に、各成型体には破壊や粉化は確認されなかった。これに対して図 6 に示した(比較例 1)の結果によれば、球状に形成された成型体は、2 回目の熱衝撃にて成型体表面の剥離が観察され、わずか 3 回の熱衝撃によって元の形状を殆ど留めない程度にまで殆どの成型体が破碎及び粉化してしまった。なお図 6 中の左側に示した成型体は、3 回の熱衝撃によって破壊されずに残った成型体である。また、図 7 に示した(比較例 2)においてもタブレット状に形成された成型体は 4 回の熱衝撃で全て破壊された。さらに(比較例 3～比較例 4)の実験結果においても図 6、図 7 と同様に各成型体は破碎及び粉化してしまった。

10

【0058】

以上の実験結果から、(i)～(iii)の要件を備えている(実施例 1～実施例 6)に係わる成型体は高い耐熱衝撃性能を示すことが確認できた。特に(実施例 1)、(実施例 2)、(実施例 3)及び(実施例 6)と(比較例 1)とを比べると、これらは共通の成分からなる担体 A を用いているにも拘らず、細孔分布の違いによって耐熱衝撃性能の高いものと低いものとに分かれており、(i)～(iii)の要件が耐熱衝撃性能を高める要因となる事実を裏付けている。さらにこの結果より担体及び触媒特有の細孔分布パターン及びこうした細孔分布を有している結果として得られる耐熱衝撃性は、組成だけでなく成型方法、特に成型時の圧力や焼成温度、バインダーの選択等により大きく影響されるとも言える。

20

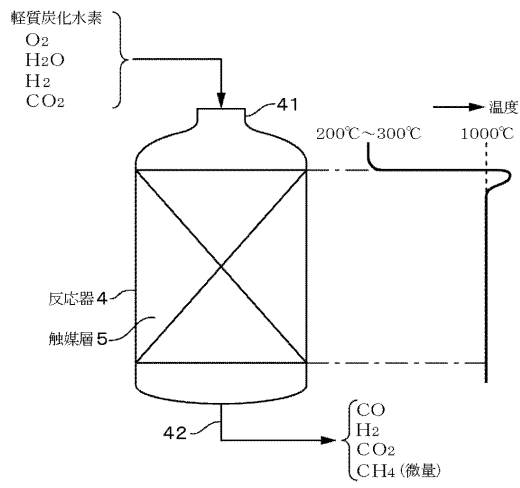
【符号の説明】

【0059】

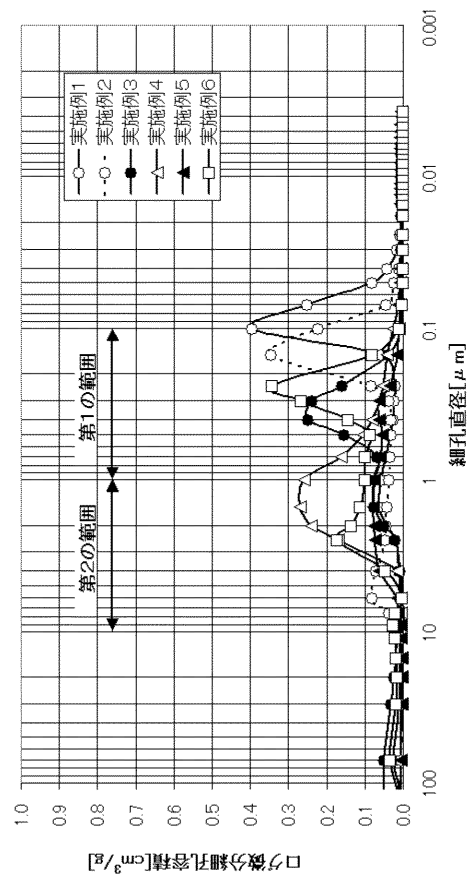
- 4 反応器
- 5 触媒層
- 4 1 入口
- 4 2 出口

30

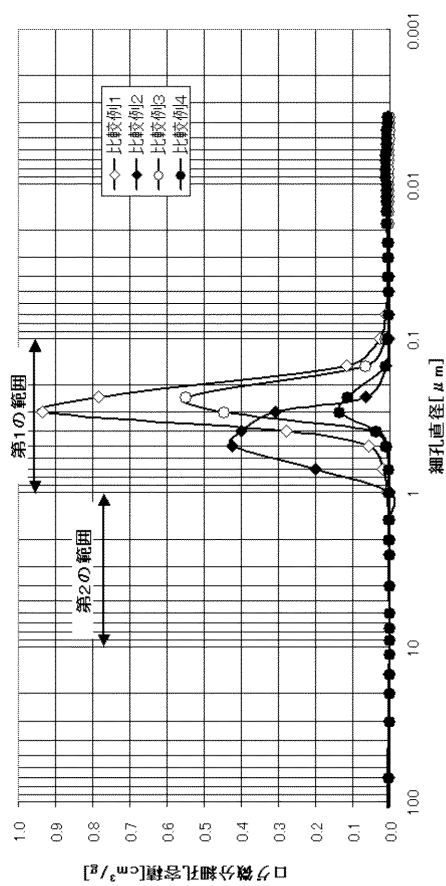
【図 1】



【図 2】



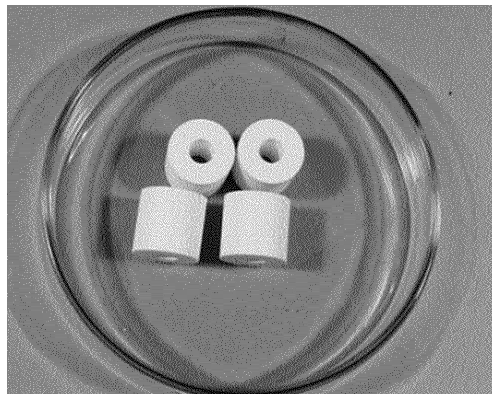
【図 3】



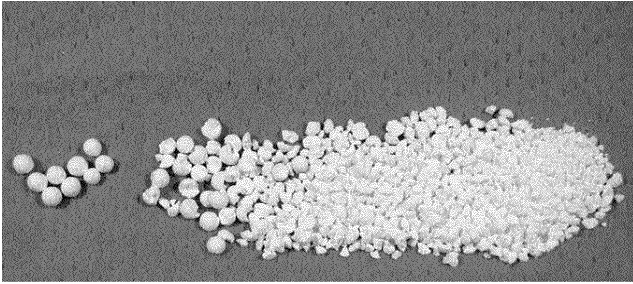
【図 4】



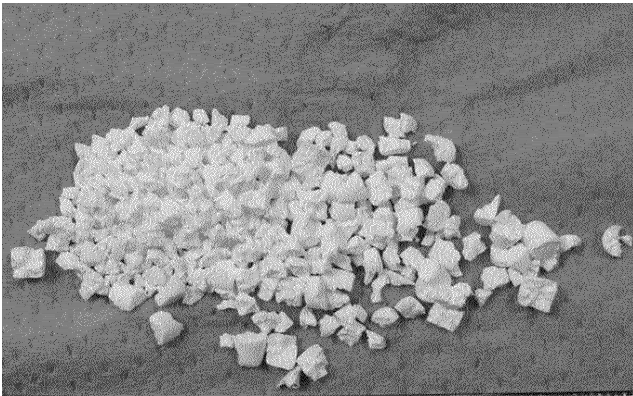
【図 5】



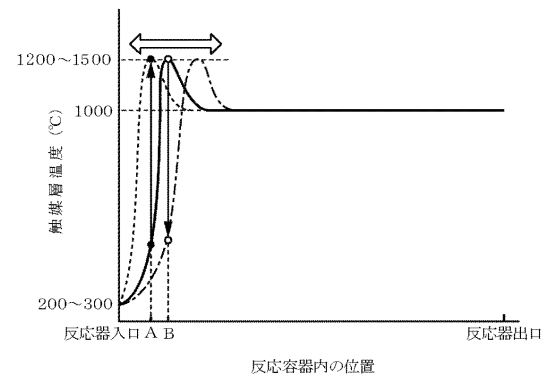
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EA07 EB16 EC03 EC04 EC05 EC08
4G169 AA03 BA01A BA01B BA02A BA02B BA04A BA05A BA06A BA06B BA15B
BB06A BB06B BC08A BC09A BC10A BC12A BC13A BC13B BC25A BC38A
BC39A BC40A BC40B BC42A BC43A BC44A BC50A BC51A BC51B BC65A
BC69A BC70A BC71A BC72A BC73A BC74A BC75A BD05A CC17 DA06
EA02Y EC02X EC02Y EC06X EC06Y EC17X EC17Y EC18X EC18Y ED03
ED06 FC08