

(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2009-106931

(P2009-106931A)

(43) 公開日 平成21年5月21日(2009.5.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10 3 O 1 J	4 G 1 4 0
C O 1 B 3/40 (2006.01)	C O 1 B 3/40	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/755 (2006.01)	B O 1 J 23/74 3 2 1 M	
B O 1 J 37/00 (2006.01)	B O 1 J 37/00 A	
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 O 1 A	

審査請求 有 請求項の数 34 O L 外国語出願 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-249925 (P2008-249925)
 (22) 出願日 平成20年9月29日 (2008. 9. 29)
 (31) 優先権主張番号 102007046297.4
 (32) 優先日 平成19年9月27日 (2007. 9. 27)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 508131358
 ズードーケミー アーゲー
 ドイツ連邦共和国 80333 ミュンヘン,
 レンバッハプラッツ 6
 (74) 代理人 100074332
 弁理士 藤本 昇
 (74) 代理人 100114421
 弁理士 薬丸 誠一
 (74) 代理人 100114432
 弁理士 中谷 寛昭
 (74) 代理人 100134452
 弁理士 小山 雄一
 (72) 発明者 ヴォルフガング ガブリエル
 ドイツ連邦共和国 83024 ロゼンハイム,
 アオシュトラッセ 64
 最終頁に続く

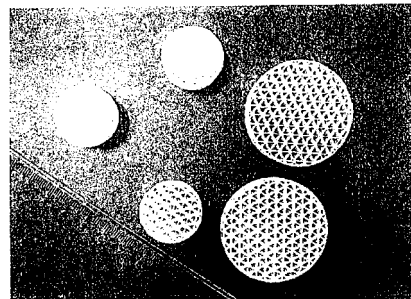
(54) 【発明の名称】 蒸気改質触媒のための新触媒設計および製造プロセス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】大表面積構造の触媒、特に、蒸気改質触媒を提供する。

【解決手段】大表面積構造の触媒は、円形又は多角形の断面形状を有する多数の平行な貫通穴によって形成されたものであり、該触媒担体は射出成形プロセスで作成されたハニカム形状構造で、被膜で被覆され、その後活性成分が含浸され、該触媒担体は、少なくとも1つの焼結性物質を含み、且つ側圧抵抗が少なくとも700Nであり、さらに、該触媒の製造プロセスと、該触媒の反応器での使用が可能な触媒。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

大表面積構造を備えた触媒であって、該大表面積構造が円形又は多角形の断面形状を有する多数の平行な貫通穴によって形成され、少なくとも 1 つの焼結性物質を含み、且つ側圧抵抗が少なくとも 700 Nであることを特徴とする触媒。

【請求項 2】

前記大表面積構造が、少なくとも 1 つの焼結性物質が射出成形型中に射出成形されたことによって得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】

前記大表面積構造が、ハニカム形状構造であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の触媒。 10

【請求項 4】

前記ハニカム形状構造が、単位 cm^2 の表面積当たり、10 から 300 の明瞭な貫通穴を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 5】

前記貫通穴の断面が、円形、三角形、四角形、及びノ又は六角形であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの焼結性物質が、金属酸化物、及びノ又はセラミックから選ばれることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の触媒。 20

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの焼結性物質が、アルミネート、シリケート、チタネート、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、圧電セラミック、技術磁器、ステアタイト、コーズライト、ムライトセラミック、カーバイド、シリコンカーバイド、ボロンカーバイド、窒化物、窒化シリコン、窒化アルミニウム、シリコンアルミニウムオキシニトリド、カルシウムアルミネート、アルミン酸カリウム、又はマグネシウムアルミネート、又はこれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの焼結性物質が、触媒活性物質を含む前記請求項の何れか 1 項に記載の触媒。 30

【請求項 9】

前記触媒活性物質が、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、銀、金、コバルト、マンガン、又は鉄から選ばれる請求項 8 記載の触媒。

【請求項 10】

前記焼結性物質が、触媒重量に対して 0 から 100 重量%を構成することを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 11】

前記触媒が、被膜を付加的に備える請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 12】

前記被膜が、大きな BET 表面積を有し、希土類元素、好ましくはセリウム/ランタン、及びノ又はカリウム/ストロンチウムを含むことを特徴とする請求項 11 記載の触媒。 40

【請求項 13】

前記被膜が、被膜の粘着性を増加させるバインダーを含むことを特徴とする請求項 11 又は請求項 12 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 14】

前記バインダーが、ゾル、及びノ又は金属塩溶液であることを特徴とする請求項 13 記載の触媒。

【請求項 15】

前記ゾルが、アルミニウム又はセリウム化合物であることを特徴とする請求項 14 記載 50

の触媒。

【請求項 16】

前記金属塩溶液が、飽和した硝酸アルミニウム溶液であることを特徴とする請求項 15 記載の触媒。

【請求項 17】

前記被膜が、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、銀、金、コバルト、マンガン、又は鉄から選ばれる触媒活性物質を含むことを特徴とする請求項 11 ~ 16 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 18】

少なくとも 700 N の側圧抵抗を有するハニカム形状構造の触媒を製造するプロセスであって、次のステップを備えるプロセス。

- a) 焼結性物質を粉末に砕き；
- b) 該焼結性物質を分散剤で処理し；
- c) 得られた合成物を可塑性の混合物が得られるまで加熱および混合し；
- d) 該可塑性の混合物を射出成形型へ射出成形し；
- e) 冷却し、型から除去して該混合物を焼成する；

【請求項 19】

前記ステップ e) の焼成の後、該触媒上に被膜が施される請求項 18 記載のプロセス。

【請求項 20】

前記触媒のコーティングが被膜とともに達成される請求項 18 記載のプロセス。

【請求項 21】

前記コーティングの後、前記触媒が焼成される請求項 19 又は請求項 20 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記触媒活性物質が、前記コーティングの前に、前記被膜の固体部に固定される請求項 19 ~ 21 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 23】

前記触媒活性物質が、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、銀、金、コバルト、マンガン、又は鉄から選ばれる請求項 22 記載の触媒。

【請求項 24】

前記少なくとも 1 つの焼結性物質が、金属酸化物、及び / 又はセラミックから選ばれる請求項 18 ~ 23 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 25】

前記少なくとも 1 つの焼結性物質が、アルミネート、シリケート、チタネート、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、圧電セラミック、技術磁器、ステアタイト、コージライト、ムライトセラミック、カーバイド、シリコンカーバイド、ボロンカーバイド、窒化物、窒化シリコン、窒化アルミニウム、シリコンアルミニウムオキシニトリド、カルシウムアルミネート、アルミン酸カリウム、又はマグネシウムアルミネート、又はこれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項 18 ~ 24 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 26】

前記少なくとも 1 つの焼結性物質が、触媒活性物質を含むことを特徴とする前記請求項 18 ~ 25 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 27】

前記触媒活性物質が、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、銀、金、コバルト、マンガン、又は鉄から選ばれる請求項 26 記載のプロセス。

【請求項 28】

前記分散剤が、パラフィンオイルを含む請求項 18 ~ 27 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 29】

10

20

30

40

50

前記合成物の加熱が 30 から 150 で行われる請求項 18 ~ 28 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 30】

前記可塑性の混合物を得るための前記合成物の加熱および混合が、押出成形機で行われる請求項 18 ~ 29 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 31】

請求項 1 ~ 17 の何れか 1 項に記載の、又は請求項 18 ~ 30 の何れか 1 項により得られた触媒の、蒸気改質触媒としての使用。

【請求項 32】

反応器中である請求項 31 記載の使用。

10

【請求項 33】

前記反応器が、固定床、管型、又は管束型の反応器である請求項 32 記載の使用。

【請求項 34】

前記触媒が、前記反応器中で、不完全な包装の形態でハニカム形状（又は他の大表面積）構造を備えている請求項 32 又は 33 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大表面積構造の新規な触媒設計に関する。本発明は、さらに、該新規な触媒の製造プロセス、並びに、蒸気改質反応、ATR 及び触媒部分酸化反応におけるそれらの使用に関する。

20

【背景技術】

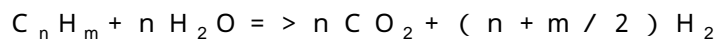
【0002】

蒸気改質は、軽質炭化水素と蒸気から、水素リッチな合成用ガスを生成するための、最も広く知られたプロセスである。例えば、天然ガス、LPG、ナフサおよびメタンのように使用されるこの物質は、触媒反応器において、蒸気とともに、水素含有量の多い合成用ガスへと吸熱的に転換される。プロセスおよび燃焼排ガスの熱は、例えば、蒸気生成や種々のプロセスや水流の予熱のために利用される。このプロセスは、主に、約 550 ~ 900 の温度、及び約 25 ~ 60 パールの圧力、及び最大約 80 パールの ATR (autothermic reforming) にとって有効である。

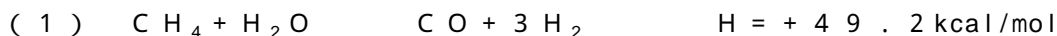
30

【0003】

そのような転化における一般的な反応式は、



例えばメタンの蒸気改質反応は、以下で表しうる。



【0004】

前記第一反応は、強い吸熱反応であり、一般に、改質触媒（例えば、Ni 触媒）が必要である。

40

【0005】

前記第二プロセスステップ、つまり、生成した一酸化炭素と蒸気の発熱触媒反応は、転化反応としても言及される。

【0006】

例えば、固定床や管型反応器といった従来型の触媒幾何学を備えた蒸気改質反応における問題は、圧力低下を最小限にすることである。大面積を備えた小さい触媒によると、該触媒が閉塞して圧力低下がしばしば大きくなり、反応の収率が低下するという結果をもたらす。蒸気改質においては、熱の入力も限定要因である（吸熱反応）。それゆえ、優れた熱伝導性を備えた触媒が望ましい。これは、例えば、熱伝導性セラミック（例えば、SiC）の使用や、射出成形される前に該セラミック混合物（セラミック/金属複合物）へ

50

の金属粉（例えば、ニッケル）を添加することにより、達成される。

【0007】

前記圧力低下を減少させるために、これまで、円筒形の中空体（ラシヒリング）が触媒として使用された。それにもかかわらず、十分に大きな表面積を得るために、US4089941A、US4233187A、GB1513544およびFR2375138のような中空円筒の壁を薄くすることが試みられた。しかしながら、これらの試みは、触媒の機械的安定性を低下させるものであった。

【0008】

十分な機械的安定性を得るために、例えば、EP0192314A1は、か焼されたカルシウムアルミネートセメント混合物で作られたサドル形状の触媒を開示している。しかし、該触媒の反応表面積は、前記中空円筒の場合と同様に、限られたものであった。

10

【0009】

蒸気改質用としてよく知られた他の触媒は、例えばWO2006/016983A2に開示された、ズード・ケミー社のG-90である。これは、高コストの、複数工程のプロセスにより製造されるものである。さらに、その触媒は、触媒反応が起こる外部表面積の大きさが限られたものである、という欠点を有するものである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、化学反応のための大きな表面積を提供し、高い機械的耐久性を有し、且つ製造が容易であるような触媒が望まれている。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題は、大表面積構造を備えた触媒であって、該大表面積構造が円形又は多角形の断面形状を有する多数の平行な貫通穴によって形成され、少なくとも1つの焼結物質を含み、且つ側圧抵抗が少なくとも700N、好ましくは1000N以上、最も好ましくは1100N以上であることを特徴とする触媒によって解決される。また、前記大表面積構造は、好ましくは八ニカム形状を有するものである。

【0012】

前記大表面積構造は、成形プロセス、好ましくは、少なくとも1つの焼結性物質を射出成形型中に射出成形することによって得られ、該射出成形プロセスは、どのような所望の形状をも許容するものである。本件における“大表面積”なる用語は、単位表面積 cm^2 当たり、10～300の貫通穴を有する構造を意味するものである。

30

【0013】

従って、少なくとも700Nの側圧抵抗を有する大表面積構造の触媒を製造するための、下記ステップ

- a) 焼結性物質を粉末に砕き；
 - b) 該焼結性物質を分散剤で処理し；
 - c) 得られた合成物を可塑性の混合物が得られるまで加熱および混合し；
 - d) 該可塑性の混合物を成形型へ射出し、そして；
 - e) 冷却し、型から除去して該混合物を焼成する；
- を備えるプロセスもまた、本発明の範囲内である。

40

【0014】

必要ならば、熱伝導性の物質、例えば、ニッケルのような金属等、を前記焼結性物質に添加することもできる。

【0015】

前記合成物、即ち、前記焼結性物質と前記分散剤の混合は、好ましくは、30乃至150に加熱して行われる。該分散剤は、該焼結性物質および他の成分を可塑性の混合物に変えることを可能とするよう作用するものである。好ましい該分散剤は、パラフィンオイルであるが、ポリオレフィンワックス混合物、ポリアルコール、ポリビニルアルコール等

50

のような他の分散剤も使用することができる。

【0016】

前記可塑性の混合物を得るための前記合成物の加熱および混合は、射出成型機中で最も簡単に行われ、その結果、非常に均質な混合が達成される。これに代えて、例えば、ミキサー、ミル、又は混練装置の中での他のプロセスも、使用可能である。

【0017】

前記射出成型型は、前記触媒の代表面積構造が、単位表面積 cm^2 当たり、10 ~ 300 の、好ましくは20 ~ 250 の、特に好ましくは25 ~ 225 の明瞭な貫通穴を有するように形成されなければならない。該代表面積構造の触媒は、好ましくは、垂直な円形状円筒であり、該円筒の直径は5 ~ 25 mm、とりわけ10 ~ 20 mm、特に好ましくは10 ~ 19 mmであり、また、該円筒の高さは、5 ~ 25 mm、特に10 ~ 16 mmである。しかしながら、全ての考える形状が、射出成形プロセスにより可能となる。前記貫通穴の断面は、円形、三角形、四角形、及び/又は六角形となるよう作成しうる。特に好ましくは、大表面積構造は、ハニカム形状の構造である。

10

【0018】

該触媒のための、前記少なくとも1つの焼結性物質は、金属酸化物、及び/又はセラミックである。好ましくは、該少なくとも一つの焼結性物質は、アルミネート、シリケート、チタネート、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、圧電セラミック、技術磁器、ステアタイト、コージライト、ムライトセラミック、カーバイド、シリコンカーバイド、ボロンカーバイド、窒化物、窒化シリコン、窒化アルミニウム、シリコンアルミニウムオキシニトリド、カルシウムアルミネート、アルミン酸カリウム、又はマグネシウムアルミネート、又はこれらの混合物から選ばれる。

20

【0019】

セラミックは、最も好ましい。酸化物セラミックは、主に、90%以上の単層又は単成分の金属酸化物を含んでいる。最も重要な代表物は、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化ジルコニウム (ZrO)、チタン酸アルミニウム (Al_2TiO_5) 及び圧電セラミックである。前記シリケートセラミックは、例えば、技術磁器、ステアタイト、コージライト、ムライトセラミックを含むものである。その主成分は、粘土およびカオリン、そしてシリケートキャリアである長石および石鹸石である。さらに、非酸化物セラミックも可能である。該非酸化物セラミックのグループは、例えば、カーバイド(種々の製造工程によるシリコンカーバイド、ボロンカーバイド)及び窒化物(窒化シリコン、窒化アルミニウム、シリコンアルミニウムオキシニトリド)である。共有結合を多く含むことにより、高温にあってもこれらの物質に非常に優れた機械的性質を与える。

30

【0020】

前記焼結性物質は、該触媒の重量を基準として、0より多く100重量%までの、好ましくは10乃至99重量%の、特に好ましくは50乃至95重量%で作成しうる。

【0021】

前記触媒は、バインダーを含有しうる。望ましいバインダーは、例えば、カオリン、粘土又はフラックスである。該バインダーは、ゾル、例えば、 Al_2O_3 のナノ粒子のゾル(例えば、Sasol社のDisperal(登録商標))、又は ZrO_2 (例えば、Mel Chemicals社のZrアセテート、NYACOL(登録商標)製品群)とすることもできる。同様に好ましいものは、酸化セリウムゾル(例えば、NYACOL)、二酸化シリコンゾル(例えば、Kostrosol(登録商標))および二酸化チタンゾル(例えば、Sachleben Chemie社からの)である。ゾルは、約2 ~ 50 nmの範囲のサイズを有するナノ粒子を含む透明な溶液が作用すると理解される。商業的に入手可能なゾルは、アセテート安定化ゾル、又は窒化物の安定化ゾル(硝酸)である。

40

【0022】

さらに、細孔形成物質、即ち、セルロースを、前記バインダーに添加することができる

50

。これは、焼成ステップの後、該細孔形成物質が燃え尽き、それによって該触媒の細孔体積が増加するという利点をもたらす。しかながら、そのためには細孔形成物質が完全に燃え尽き、細孔を遮断する可能性のある残留物がないことが必須条件となる。したがって、他の化合物、特に、パラフィン、ワックス、及び熱可塑性物質のような有機物は、完全な燃焼という要求を達成しうるものであり、前記細孔形成物質としてさらに添加しうる。当業者に知られた、カップリング材や他の添加物、混合物、充填材、促進剤、及びそれと同種のものも、効果的となりうる。

【0023】

該触媒の細孔体積は、好ましくは $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 乃至 $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にあり、とりわけ $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 乃至 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ にある。特に好ましくは、前記細孔体積は、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 乃至 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ にある。前記細孔体積は、D I N 6 6 1 3 3 に従って水銀侵入法によって決定される。特に、該細孔体積は、特殊な細孔体積 ($3.7 - 7500 \text{ nm}$ の半径を有する細孔に基づく) の合計量である。該細孔半径は、D I N 6 6 1 3 3 に従い、ワシュバーン (Washburn) 式を用いて決定される。

10

【0024】

前記触媒又は前記少なくとも1つの焼結性物質は、触媒活性を有する又は触媒活性を有しうる物質をさらに含む。好ましくは、該触媒活性を有する又は触媒活性を有しうる物質は、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、銀、金、コバルト、マンガ、又は鉄の酸化物から選ばれる金属酸化物である。特に好ましくは、ニッケル、白金、およびロジウムの酸化物である。A T R 及び C P O X に対しては、白金又はロジウムの酸化物が最も好ましい。該酸化物は、通常、前記触媒が反応器中に充填された後に活性化、すなわち、例えば、水素を減らして実際に触媒活性金属とされる。

20

【0025】

該触媒は、付加的に、被膜を含みうる。該被膜は、通常、焼成の後に該触媒表面に適用される。そのために、当業者にとって周知のプロセス、例えば、被膜やスプレー含浸が、使用されうる。該被膜は、該触媒の B E T 表面積を増加させるとともに望ましくない煤煙の生成を抑圧する働きをするものであり、好ましくは、アルミネート、チタネート、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、カルシウムアルミネート、アルミン酸カリウム、又はマグネシウムアルミネート、又はこれらの混合物という希土類金属の酸化物 (例えば、ランタン、セリウム、又はセリウム/ランタン安定化されたガンマ型酸化アルミニウム) から選ばれる。

30

【0026】

前記被膜は、バインダーを含みうる。好ましいバインダーは、例えば、カオリン、粘土、又は溶剤 (フラックス) である。該バインダーは、ゾル、例えば、 Al_2O_3 のナノ粒子のゾル (例えば、Sasol社のDisperal (登録商標))、又は ZrO_2 (例えば、MeI Chemicals社のZrアセテート、NYACOL (登録商標) 製品群) とすることもできる。同様に好ましいものは、酸化セリウムゾル (例えば、NYACOL)、二酸化シリコンゾル (例えば、Kostrosol (登録商標)) および二酸化チタンゾル (例えば、Sachtleben Chemie社からの) である。さらに、該バインダーは、飽和金属塩溶液とすることができる。

40

【0027】

特に好ましいバインダーは、飽和した硝酸アルミニウム溶液であり、その焼結した形態であるナノオーダーの酸化アルミニウム粒子は、被膜の粉末と射出成形された担体との間のカップリング材として再び作用する。

【0028】

前記触媒担体、及び/又は前記被膜は、第一には、前記特定の表面積 (B E T) を安定させ、そして第二には、煤煙生成という望ましくない副反応を抑制するために、さらに、ランタニド (希土類元素)、及び前記第一又は第二の主たるグループ (例えば、カリウム又はストロンチウム) を含むことができる。

【0029】

ここで、B E T 表面積はできるだけ高いこと、通常、B E T 表面積は $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以

50

上、特に 0.5 乃至 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、及び、特に好ましくは、 1 乃至 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。該 BET 表面積は、DIN 66132 に従って単一点窒素吸着法によって決定される。 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積は、例えば、該触媒を温度 900 で処理することで得ることが出来る。

【0030】

前記触媒活性を有する又は触媒活性を有しうる物質は、触媒担体の準備中に焼結性物質に混ぜることができ、又は、その後の触媒コーティングの際の被膜に混ぜることができ、又は、前記触媒活性物質は、被膜が施された該触媒のコーティングの後に、金属塩溶液、例えば、対応する硝酸塩、アセテート等の含浸という形態で適用され、その後焼成されて、対応する金属酸化物が形成される。

10

【0031】

こうして得られた前記触媒は、蒸気改質触媒、ATRのための触媒、又は部分触媒酸化(CPOX)のための触媒として使用することができる。該触媒は、好ましくは、反応器の中で使用され、該反応器では、先ず、触媒反応を開始する前に、触媒活性物質が、例えば水素を用いた現位置還元反応によって生成される。使用可能な反応器は、固定床、管型、及び管束型の反応器である。

【0032】

このために、大表面積構造を有する該触媒は、不完全な包装の形態で該反応器中に存在されうる。該不完全な包装は、固定床および管型の反応器にとって好ましい。

【実施例】

20

【0033】

実施例 1：ハニカム形状構造を有する触媒担体の準備：

カルシウムアルミネートがボールミル中で粉碎され、パラフィンオイルで処理され、二軸スクリー押し成型機で混合され且つ 150 に加熱された。得られた混合物は、ハニカム形状の射出成型型へと移送された。該成型型が冷却され、生の触媒が型から取り出され、焼成された。本発明に係る、得られた担体が、図 1 に見られる。

【0034】

実施例 2：被覆されたハニカム形状構造を有する触媒担体の準備：

カルシウムアルミネートに代えて酸化アルミニウムが使用された点を除き、実施例 1 と同様にして触媒担体が準備された。焼成の後、該担体は被膜 ClayMet (安定化されたガンマ型酸化アルミニウム) で被覆され、乾燥および焼成された。

30

【0035】

実施例 3：3つの異なる触媒についての活性試験

3つの試料が準備された。このために、従来の G-90 LDP 担体 (Sud-Chemie AG) 及び本発明に係る射出成形された担体が、ハニカム構造を破壊することなく、およそ $5 \times 5 \text{ mm}$ のサイズまで分割された。

【0036】

G-90 LDP、及び射出成形された担体の 1つの試料が、硝酸ニッケル溶液に浸漬され、そこでニッケル含有量が 10% である被膜が達成された。射出成形された担体の他の試料は、Sud-Chemie AG 社の被膜 "Clay Met" で被覆され、焼成された後、硝酸ニッケル溶液に浸漬された。

40

【0037】

3つの全ての試料は、活性試験に供された。結果は図 2 及び図 3 から明らかとなる。

【0038】

被膜で被覆された射出成形触媒によるメタン転換率は約 16% であり、従来の G-90 LDP よりも高いことが明確に認識できる。圧力低下は、 10% 低減されている。

【0039】

単に含浸させただけの射出成形された担体の劣った結果は、わずか $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ という比較的低い BET 表面積のためである。

【0040】

50

実施例 4：側圧抵抗の決定

該方法は、“Mecmesin”測定装置により行われた。

測定装置の立ち上げ

錠剤タイプによりクロスビームが調整されなければならない(使用説明書参照)。緊急切断ノブを引き、モードスイッチを“Single Cycle”にセットする。応力センシング装置において、“On”と“Reset”を押す。

【0041】

測定手順：

飛散防止ガードをフォースボルトから押し上げる。触媒を側壁とともにプラットフォーム上に載置し、飛散防止ガードを再び押し下げる。次いで“Start/Stop”スイッチを“Down”まで押し、そして放す。触媒の破壊の後、測定された値が表示され、記録される。50回の測定値が得られた後、これらは計算機を用いて評価される。それぞれの場合において、側圧抵抗は700N以上であり、殆どの場合において1000N以上であった。

10

【図面の簡単な説明】

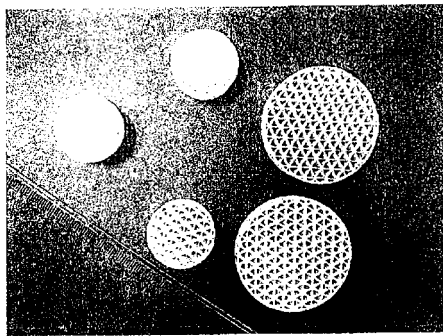
【0042】

【図1】実施例1の八ニカム形状構造を有する触媒担体の写真。

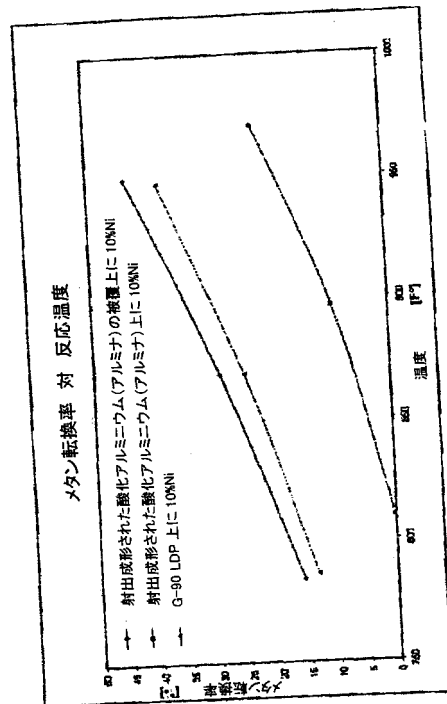
【図2】実施例3の活性試験の結果を示したグラフ。

【図3】実施例3の活性試験の結果を示したグラフ。

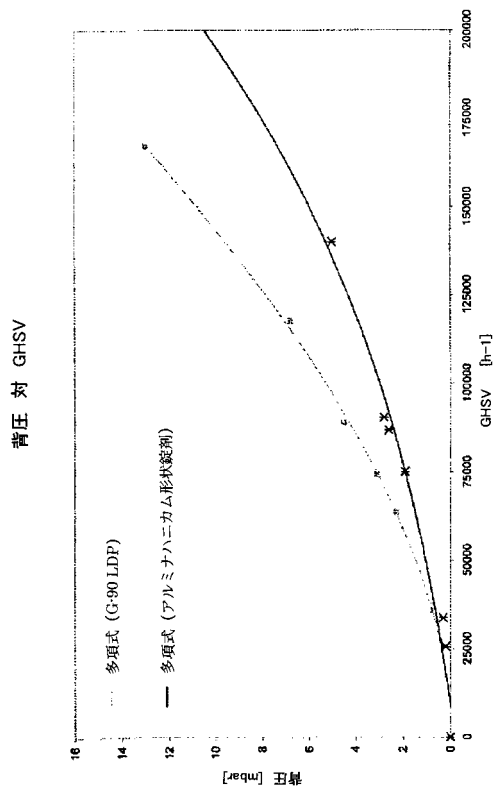
【図1】



【図2】



【 図 3 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成21年2月17日(2009.2.17)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

大表面積構造を備えた触媒であって、該大表面積構造が円形又は多角形の断面形状を有する多数の平行な貫通穴によって形成され、少なくとも1つの焼結性物質を含み、且つ側圧抵抗が少なくとも700Nであることを特徴とする触媒。

【 請求項 2 】

前記大表面積構造が、少なくとも1つの焼結性物質が射出成型中に射出成型されたことによって得られたものであることを特徴とする請求項1記載の触媒。

【 請求項 3 】

前記大表面積構造が、八ニカム形状構造であることを特徴とする請求項1又は2記載の触媒。

【 請求項 4 】

前記八ニカム形状構造が、単位 cm^2 の表面積当たり、10から300の明瞭な貫通穴を有することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の触媒。

【 請求項 5 】

前記貫通穴の断面が、円形、三角形、四角形、及びノ又は六角形であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の触媒。

【 請求項 6 】

前記少なくとも1つの焼結性物質が、金属酸化物、及び/又はセラミックから選ばれることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の触媒。

【請求項7】

前記少なくとも1つの焼結性物質が、アルミネート、シリケート、チタネート、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、圧電セラミック、技術磁器、ステアタイト、コージライト、ムライトセラミック、カーバイド、シリコンカーバイド、ボロンカーバイド、窒化物、窒化シリコン、窒化アルミニウム、シリコンアルミニウムオキシニトリド、カルシウムアルミネート、アルミン酸カリウム、又はマグネシウムアルミネート、又はこれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の触媒。

【請求項8】

前記少なくとも1つの焼結性物質が、触媒活性物質を含む請求項1～7の何れか1項に記載の触媒。

【請求項9】

前記触媒活性物質が、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、銀、金、コバルト、マンガン、又は鉄から選ばれる請求項8記載の触媒。

【請求項10】

前記焼結性物質が、触媒重量に対して0から100重量%を構成することを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載の触媒。

【請求項11】

前記触媒が、被膜を付加的に備える請求項1～10の何れか1項に記載の触媒。

【請求項12】

前記被膜が、大きなBET表面積を有し、希土類元素、好ましくはセリウム/ランタン、及び/又はカリウム/ストロンチウムを含むことを特徴とする請求項11記載の触媒。

【請求項13】

前記被膜が、被膜の粘着性を増加させるバインダーを含むことを特徴とする請求項11又は請求項12の何れか1項に記載の触媒。

【請求項14】

前記バインダーが、ゾル、及び/又は金属塩溶液であることを特徴とする請求項13記載の触媒。

【請求項15】

前記ゾルが、アルミニウム又はセリウム化合物であることを特徴とする請求項14記載の触媒。

【請求項16】

前記金属塩溶液が、飽和した硝酸アルミニウム溶液であることを特徴とする請求項15記載の触媒。

【請求項17】

前記被膜が、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、銀、金、コバルト、マンガン、又は鉄から選ばれる触媒活性物質を含むことを特徴とする請求項11～16の何れか1項に記載の触媒。

【請求項18】

少なくとも700Nの側圧抵抗を有するハニカム形状構造の触媒を製造するプロセスであって、次のステップを備えるプロセス。

- a) 焼結性物質を粉末に砕き；
- b) 該焼結性物質を分散剤で処理し；
- c) 得られた合成物を可塑性の混合物が得られるまで加熱および混合し；
- d) 該可塑性の混合物を射出成形型へ射出成形し；
- e) 冷却し、型から除去して該混合物を焼成する；

【請求項19】

前記ステップe)の焼成の後、該触媒上に被膜が施される請求項18記載のプロセス。

【請求項 20】

前記触媒のコーティングが被膜とともに達成される請求項 18 記載のプロセス。

【請求項 21】

前記コーティングの後、前記触媒が焼成される請求項 19 又は請求項 20 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記触媒活性物質が、前記コーティングの前に、前記被膜の固体部に固定される請求項 19 ~ 21 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 23】

前記触媒活性物質が、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、銀、金、コバルト、マンガン、又は鉄から選ばれる請求項 22 記載のプロセス。

【請求項 24】

前記少なくとも 1 つの焼結性物質が、金属酸化物、及び / 又はセラミックから選ばれる請求項 18 ~ 23 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 25】

前記少なくとも 1 つの焼結性物質が、アルミネート、シリケート、チタネート、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、圧電セラミック、技術磁器、ステアタイト、コージライト、ムライトセラミック、カーバイド、シリコンカーバイド、ボロンカーバイド、窒化物、窒化シリコン、窒化アルミニウム、シリコンアルミニウムオキシニトリド、カルシウムアルミネート、アルミン酸カリウム、又はマグネシウムアルミネート、又はこれらの混合物から選ばれることを特徴とする請求項 18 ~ 24 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 26】

前記少なくとも 1 つの焼結性物質が、触媒活性物質を含むことを特徴とする前記請求項 18 ~ 25 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 27】

前記触媒活性物質が、ニッケル、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銅、銀、金、コバルト、マンガン、又は鉄から選ばれる請求項 26 記載のプロセス。

【請求項 28】

前記分散剤が、パラフィンオイルを含む請求項 18 ~ 27 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 29】

前記合成物の加熱が 30 から 150 で行われる請求項 18 ~ 28 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 30】

前記可塑性の混合物を得るための前記合成物の加熱および混合が、押出成形機で行われる請求項 18 ~ 29 の何れか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 31】

請求項 1 ~ 17 の何れか 1 項に記載の、又は請求項 18 ~ 30 の何れか 1 項により得られた触媒の、蒸気改質触媒としての使用方法。

【請求項 32】

反応器中である請求項 31 記載の使用方法。

【請求項 33】

前記反応器が、固定床、管型、又は管束型の反応器である請求項 32 記載の使用方法。

【請求項 34】

前記触媒が、前記反応器中で、不完全な包装の形態で八ニカム形状（又は他の大表面積）構造を備えている請求項 32 又は 33 記載の使用方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 J 35/04 3 0 1 D

(72)発明者 インゴ ハンケ
ドイツ連邦共和国 6 0 4 3 9 フランクフルト, ルイス - パストール - シュトラッセ 2 2 / 1
7

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EC02 EC08
4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA04A BA05A BA06A BA13A BA15A BA37
BA38 BB04A BB11A BB12A BB15A BC03A BC09A BC09B BC12A BC16A
BC16B BC31A BC32A BC33A BC38A BC42A BC43A BC50A BC62A BC66A
BC67A BC68A BC68B BC70A BC71A BC72A BC75A BD02A BD02B BD03A
BD05A BD06A CC17 DA06 EA02Y EA08 EA18 EB07 EB12X EB14X
EB17X EC01X EC22Y ED03 FB04 FB30 FB66 FB67 FC05 FC08

【外国語明細書】

New Catalyst Design and Preparation Process for Steam-Reforming Catalysts

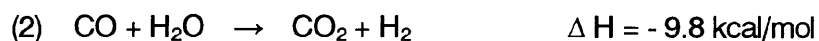
The invention relates to a novel catalyst design of large surface area structure. The invention further relates to a preparation process for the novel catalysts and the use thereof in steam-reforming reactions, ATR and in catalytic partial oxidation reactions (CPOX).

Steam reforming is the most widespread process for the generation of hydrogen-rich synthesis gas from light hydrocarbons and steam. The substances used such as for example natural gas, LPG, naphtha and also methane are endothermically converted with steam to synthesis gas of high hydrogen content in catalytic reactors. Process and flue gas heat are for example utilised for steam generation or for preheating various processes and water streams. This process is mostly effected in large-scale plants at temperatures of about 550-900°C and a pressure from ca. 25 to 60 bar, and for ATR (autothermic reforming) even up to about 80 bar.

The general reaction equation for such a conversion is:



For example a steam-reforming reaction of methane may be mentioned:



The first reaction is a strongly endothermic reaction, which usually requires a reforming catalyst (e.g. a Ni catalyst).

The second process step, the exothermic catalytic reaction of the resulting carbon monoxide with steam, is also referred to as the shift reaction.

A problem with steam-reforming reactions with conventional catalyst geometries, for example in fixed bed or tubular reactors, is the minimisation of the pressure drop. With small catalysts with large surface area, the pressure drop is often increased by the catalyst packing, as a result of which the yield of the reaction falls. In steam reforming, the heat input is also a limiting factor (endothermic reaction). Catalyst carriers with good thermal conductivity are therefore desirable. This can for example be achieved through the use of

heat-conducting ceramics (e.g. SiC) or by addition of metal powder (e.g. nickel) to the ceramic mixture (ceramic/metal composite), before this is injection moulded .

For the reduction of the pressure drop, cylindrical hollow bodies (Raschig rings) were previously used as catalysts. In order nonetheless to obtain a sufficiently large surface area, attempts were made to make the walls of these hollow cylinders thinner, as for example described in US 4,089,941 A, US 4,233,187 A, GB 1,513,544 and FR 2,375,138. However, this leads to decreasing mechanical stability of such catalysts .

In order to obtain adequate mechanical stability, for example EP 0 192 314 A1 describes a catalyst in the form of a saddle made of a calcined calcium aluminate cement mixture. The reactive surface area of such a catalyst is however limited, as in the case of the hollow cylinders.

Another well-known conventional catalyst for steam reforming is G-90 LDP from the firm Süd-Chemie AG, as disclosed for example in WO 2006/016983 A2. This is produced in a costly, multistage process. Such a catalyst likewise has the disadvantage that the magnitude of the external surface area, on which the catalytic reaction proceeds, is limited.

Thus catalyst which provides a large surface area for chemical reactions, has high mechanical durability and is also simple to prepare would be desirable .

This problem is solved through a catalyst with large surface area structure, which is characterised in that the large surface area structure is formed of a large number of parallel penetrating holes of round or polygonal cross-section, wherein the catalyst includes at least one sinterable material and has a lateral pressure resistance of at least 700 N, preferably over 1000 N, most preferably over 1100 N. Also, the large surface area structure preferably has a honeycomb shape.

The large surface area structure is obtained by a shaping process, preferably injection moulding of the at least one sinterable material in an injection mould, where the injection moulding process allows any desired shaping. The term "large surface area" in the present case means that the structure has 10-300 penetrating holes per cm² face area.

Thus a process for the preparation of a catalyst with large surface area structure having a lateral pressure resistance of at least 700 N comprising the steps

- a) Grinding of a sinterable material to a powder;
- b) Treatment of the sinterable material with a dispersant;
- c) Heating and mixing of the resulting composition so as to obtain a plastic mixture;
- d) Injection of the plastic mixture into an injection mould and

e) Cooling, removal from mould and calcination of the mixture

also lies within the scope of the invention.

If necessary, a heat conducting material, e.g. a metal such as nickel, etc. can be added to the sinterable material.

The mixing of the composition, i.e. of the sinterable material with the dispersant is preferably effected with heating at 30 to 150 °C. The dispersant serves to make it possible to convert the sinterable material and the other components to a plastic mixture. The preferred dispersant is paraffin oil, but other dispersants such as polyolefin wax mixtures, polyalcohols, polyvinyl alcohols, etc. can also be used.

The heating and mixing of the composition in order to obtain the plastic mixture can most simply be effected in an extruder, as a result of which very homogeneous mixing is achieved. Alternatively, other processes, for example in a mixer, a mill or a kneading device are also usable.

The injection mould here should be formed such that the large surface area structure of the catalyst has 10 to 300, preferably 20 to 250 and especially preferably 25 to 225 clear penetrating holes per cm² face area. The catalysts with large surface area structure are preferably vertical circular cylinders, where the diameter of the cylinder 5 to 25 mm, in particular 10 to 20 mm, especially preferably 10 to 19 mm and the height of the cylinder 5 to 25 mm, in particular 10 to 16 mm. However, all conceivable shapes are possible through the injection moulding process. The cross-sections of the penetrating holes can be made round, triangular, rectangular and/or hexagonal. Especially preferably, the large surface area structure is a honeycomb-shaped structure.

The at least one sinterable material for the catalyst is a metal oxide and/or a ceramic. Preferably the at least one sinterable material is selected from an aluminate, silicate, titanate, from titanium dioxide, aluminium oxide, magnesium oxide, zirconium oxide, aluminium titanate, piezo ceramics, technical porcelain, steatite, cordierite, mullite ceramics, carbides, silicon carbide, boron carbide, nitrides, silicon nitride, aluminium nitride, silicon aluminium oxynitride, calcium aluminate, potassium aluminate or magnesium aluminate or combinations of the aforesaid.

Ceramics are most preferred. Oxide ceramics mostly contain more than 90 % of single-phase or single-component metal oxides. The most important representatives are aluminium oxide (Al₂O₃), magnesium oxide (MgO), zirconium oxide (ZrO₂), aluminium titanate (Al₂TiO₅) and piezo ceramics. The silicate ceramics include for example technical

porcelains, steatite, cordierite and mullite ceramics. The main components are clay and kaolin, and feldspar and soapstone as silicate carriers. Furthermore, non-oxide ceramics are possible. The group of non-oxide ceramics for example includes the carbides (silicon carbides with different production processes, boron carbides) and nitrides (silicon nitride, aluminium nitride, silicon aluminium oxynitride). A high content of covalent bonds imparts very good mechanical properties to these materials even at high temperatures .

The sinterable material can make up from > 0 to 100 wt.%, preferably 10 to 99 wt.%, especially preferably 50 to 95 wt.%, based on the weight of the catalyst.

The catalyst can also contain a binder. Suitable binders are for example kaolin, clay or fluxes. The binder can also be a sol, for example a sol of nano-particles of Al_2O_3 (for example Disperal[®] from Sasol) or ZrO_2 (for example Zr acetate from Mel Chemicals, NYACOL[®] products). Also preferred are cerium oxide sols (e.g. von NYACOL), silicon dioxide sols (e.g. Köstrosol[®]) and titanium dioxide sols (e.g. from Sachleben Chemie). Sols are understood to mean clear solutions which contain nanoparticles in the size range of about 2-50 nm. The commercially available sols are usually acetate-stabilised sols or nitrate-stabilised sols (nitric acid).

In addition, an opening material, e.g. cellulose, can be added to the binder. This has the advantage that after a calcination step the opening material is burnt out and thereby the pore volume of the catalyst is increased. However, a prerequisite for this is that the opening material is completely burnt, so that no residues remain which could block the pores. Accordingly, other compounds, in particular organic compounds, such as paraffins, waxes, and thermoplastics, which fulfil the requirement of complete burning, can also be added as the opening material. The addition of coupling agents and other additives, admixtures, fillers, promoters known in the state of the art and the like can also be advantageous.

The pore volume of the catalyst should preferably lie in the range from $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ to $1 \text{ cm}^3/\text{g}$, in particular between 0.2 and $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Especially preferably, the pore volume lies in the range between 0.2 and $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$. The pore volume is determined by the mercury intrusion method in accordance with DIN 66133. In particular, the pore volume is the specific total pore volume (based on pores with radii from 3.7 - 7500 nm) . The pore radius can be determined using the Washburn equation in accordance with DIN 66133.

The catalyst or the at least one sinterable material further includes a catalytically active, or activatable material. Preferably the catalytically active or activatable material is a metal oxide selected from the oxides of nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, copper, silver, gold, cobalt, manganese or iron. Especially preferable are nickel, platinum and rhodium oxide. For ATR and CPOX, platinum or rhodium oxide are most preferred. The

oxides are typically only activated after the charging of the catalyst into the reactor, i.e. for example reduced with hydrogen to the actually catalytically active metal.

The catalyst can additionally include a coating. The coating is usually applied onto the catalyst after the calcination. For this, the processes well-known in the state of the art, e.g. application of a washcoat or spray impregnation, can be used. The coating serves to increase the BET surface area of the catalyst, and to suppress undesired soot formation and is preferably selected from oxides of the rare earths (e.g. lanthanum, cerium or cerium/lanthanum stabilised gamma aluminium oxide) aluminate, titanate, titanium dioxide, aluminium oxide, magnesium oxide, zirconium oxide, aluminium titanate, calcium aluminate, potassium aluminate or magnesium aluminate or combinations of the aforesaid. Especially preferable is cerium/lanthanum stabilised gamma aluminium oxide.

The coating can also contain a binder. Suitable binders are for example kaolin, clay or flux. The binder can also be a sol, for example a sol of nanoparticles of Al_2O_3 (for example Disperal[®] from Sasol) or ZrO_2 (for example Zr acetate from Mel Chemicals, NYACOL[®] products). Also preferred are cerium oxide sols (e.g. from NYACOL), silicon dioxide sols (e.g. Köstrosol[®]) and titanium dioxide sols (e.g. from Sachtleben Chemie). Furthermore, the binder can be a saturated metal salt solution.

An especially preferable binder is saturated aluminium nitrate solution, which on calcination forms nanoscopic aluminium oxide particles, which again act as coupling agents between washcoat powder and injection moulded carrier.

The catalyst carrier and/or the coating can also contain lanthanides (rare earths), and elements of the first or second main group (e.g. potassium or strontium), in order firstly to stabilise the specific surface area (BET) and secondly to suppress the undesired side reaction of soot formation.

Here, as high as possible a BET surface area, in general a BET surface area of more than $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$, in particular between 0.5 and $300 \text{ m}^2/\text{g}$ and especially preferably between 1 and $50 \text{ m}^2/\text{g}$, is preferable. The BET surface area is determined by the nitrogen single point method in accordance with DIN 66132. A BET surface area of $50 \text{ m}^2/\text{g}$ is for example achieved in operation of the catalyst at a temperature of 900°C .

The catalytically active or activatable material can either already be mixed with the sinterable material during the preparation of the catalyst carrier or be mixed with the washcoat during a subsequent coating of the catalyst, or the catalytically active material is applied after coating of the catalyst with a washcoat has been effected, in the form of an impregnation with the metal salt solution, e.g. the corresponding nitrate, acetate, etc., and

then calcined, whereby the corresponding metal oxide is formed. In this, the processes well-known in the state of the art, for example dip or spray impregnation, can be used. It is also possible for all variants to be used jointly.

The catalyst thus obtained can be used as a steam-reforming catalyst, catalyst for ATR or as a catalyst for partial catalytic oxidation (CPOX). The catalyst is preferably used in a reactor where firstly, before the start of the catalytic reaction, the catalytically active metal is generated by in-situ reduction, e.g. with hydrogen. Possible reactors are fixed bed, tubular and tube bundle reactors.

For this, the catalyst with large surface area structure can be present in the reactor in the form of a loose packing. The loose packing is suitable for fixed bed and tubular reactors.

Practical Examples:

Example 1: Preparation of a catalyst carrier with honeycomb-shaped structure:

Calcium aluminate was ground in a ball mill, treated with paraffin oil and mixed in a double-screw extruder and heat to 150 °C. The resulting mixture was transferred into an injection mould of honeycomb structure. The mould was cooled and the crude catalyst removed from the mould and sintered. Carriers prepared according to the invention can be seen in Figure 1.

Example 2: Preparation of a coated catalyst carrier with honeycomb-shaped structure.

The catalyst carrier was prepared as in Example 1, except that aluminium oxide was used instead of calcium aluminate. After the sintering, the carrier was coated with the washcoat Clay Met (stabilised gamma aluminium oxide), dried and calcined.

Example 3: Activity tests on three different catalysts

Three samples were prepared. For this, conventional G-90 LDP carrier (Süd-Chemie AG) and injection moulded carriers according to the invention were broken down to a size of ca. 5x5 mm, without destroying the honeycomb structure.

G-90 LDP, and one sample of the injection moulded carriers, were impregnated with nickel nitrate solution, whereby a nickel content of 10 % based on the washcoat was attained.

A further sample of the injection moulded carriers was coated with the washcoat "Clay Met" from the firm Süd-Chemie AG, calcined and then likewise impregnated with a nickel nitrate solution.

All three samples were subjected to an activity test. The results are clear from Figure 2 and Figure 3.

It is clearly discernible that the methane conversion with the injection moulded catalyst coated with washcoat is about 16 % greater than with the conventional G-90 LDP. The pressure drop could be decreased by 10 %.

The poorer results of the merely impregnated injection moulded carrier are attributable to the comparatively low BET surface area of only 0.4 m²/g.

Example 4: Determination of the lateral pressure resistance

The method is carried out with the "Mecmesin" measuring device.

Start-up of the measuring device:

The crossbeam should be adjusted to the tablet type (see directions for use). Pull out the emergency cutout knob and set the mode switch to "Single Cycle". On the force-sensing device, press "On" and "Reset".

Measurement procedure:

The splash guard must be pushed up from the force bolt. The catalyst was laid with the side wall on the platform and the splash guard again pushed down. Next the "Start/Stop" switch was pressed to "Down" and released. After the breakage of the catalyst, the measured value is displayed and noted. After 50 measured values had been obtained, these were evaluated by means of a computer. In every case, the lateral pressure resistance is over 700 N, and in most cases over 1000 N..

Claims

1. Catalyst with large surface area structure, characterised in that the large surface area structure is formed of a large number of parallel penetrating holes of round or polygonal cross-section, where the catalyst contains at least one sinterable material and has a lateral pressure resistance of at least 700 N.
2. Catalyst according to claim 1, characterised in that the large surface area structure is obtained by injection moulding of the at least one sinterable material in an injection mould.
3. Catalyst according to one of claims 1 to 2, characterised in that the large surface area structure is a honeycomb-shaped structure.
4. Catalyst according to one of claims 1 to 3, characterised in that the honeycomb-shaped structure has 10 to 300 clear penetrating holes per cm² face area.
5. Catalyst according to one of claims 1 to 4, characterised in that the cross-sections of the penetrating holes are round, triangular, rectangular and/or hexagonal.
6. Catalyst according to one of claims 1 to 5, characterised in that the at least one sinterable material is selected from metal oxides and/or ceramics.
7. Catalyst according to one of claims 1 to 6, characterised in that the at least one sinterable material is selected from aluminate, silicate, titanate, titanium dioxide, aluminium oxide, magnesium oxide, zirconium oxide, aluminium titanate, piezo ceramics, technical porcelain, steatite, cordierite, mullite ceramics, carbides, silicon carbide, boron carbide, nitrides, silicon nitride, aluminium nitride, silicon aluminium oxynitride, calcium aluminate, potassium aluminate or magnesium aluminate or combinations of the aforesaid.
8. Catalyst according to one of the previous claims, wherein the at least one sinterable material includes a catalytically active material.
9. Catalyst according to claim 8, wherein the catalytically active material is selected from nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, copper, silver, gold, cobalt, manganese or iron

10. Catalyst according to one of claims 1 to 9, characterised in that the sinterable material constitutes > 0 to 100 wt.% based on the weight of the catalyst.
11. Catalyst according to one of claims 1 to 10, wherein the catalyst additionally includes a washcoat coating.
12. Catalyst according to claim 11, characterised in that the washcoat coating has a large BET surface area and contains rare earths, preferably cerium/lanthanum and/or potassium/strontium.
13. Catalyst according to one of claims 11 or 12, characterised in that the washcoat includes a binder for increasing the washcoat adhesion.
14. Catalyst according to claim 13, characterised in that the binder is a sol and/or a metal salt solution.
15. Catalyst according to claim 14, characterised in that the sol is a sol of aluminium or cerium compounds.
16. Catalyst according to claim 15, characterised in that the metal salt solution is a saturated aluminium nitrate solution.
17. Catalyst according to one of claims 11 to 16, wherein the coating includes a catalytically active material, selected from nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, copper, silver, gold, cobalt, manganese or iron.
18. Process for the preparation of a catalyst with honeycomb-shaped structure having a lateral pressure resistance of at least 700 N comprising the steps
 - a.) Grinding of a sinterable material to a powder;
 - b.) Treatment of the sinterable material with a dispersant;
 - c.) Heating and mixing of the resulting composition so as to obtain a plastic mixture;
 - d.) Injection of the plastic mixture into an injection mould;
 - e.) Cooling, removal from mould and calcination of the mixture.
19. Process according to claim 18, wherein after the calcination of step e) a coating is applied onto the catalyst.
20. Process according to claim 18, wherein the coating of the catalyst is effected with a washcoat.

21. Process according to one of claims 19 to 20, wherein the catalyst is calcined after the coating.
22. Process according to one of claims 19 to 21, wherein the catalytically active material is fixed on the solid fraction of the washcoat before the coating .
23. Catalyst according to claim 22, wherein the catalytically active material is selected from nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, copper, silver, gold, cobalt, manganese or iron.
24. Process according to one of claims 18 to 23, wherein the at least one sinterable material is selected from metal oxides and/or ceramics.
25. Process according to one of claims 18 to 24, wherein the at least one sinterable material is selected from aluminate, silicate, titanate, titanium dioxide, aluminium oxide, magnesium oxide, zirconium oxide, aluminium titanate, piezo ceramics, technical porcelain, steatite, cordierite, mullite ceramics, carbides, silicon carbide, boron carbide, nitrides, silicon nitride, aluminium nitride, silicon aluminium oxynitride, calcium aluminate, potassium aluminate, magnesium aluminate or combinations of the aforesaid.
26. Process according to one of claims 18 to 25, wherein the at least one sinterable material also includes a catalytically active material .
27. Process according to claim 26, wherein the catalytically active material is selected from nickel, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, copper, silver, gold, cobalt, manganese or iron.
28. Process according to one of claims 18 to 27, wherein the dispersant includes paraffin oil.
29. Process according to one of claims 18 to 28, wherein the heating of the composition is effected at 30 to 150 °C.
30. Process according to one of claims 18 to 29, wherein the heating and mixing of the composition to obtain the plastic mixture is effected in an extruder .
31. Use of a catalyst according to one of claims 1 to 17 or obtainable according to one of Claims 18 to 30 as a steam-reforming catalyst.

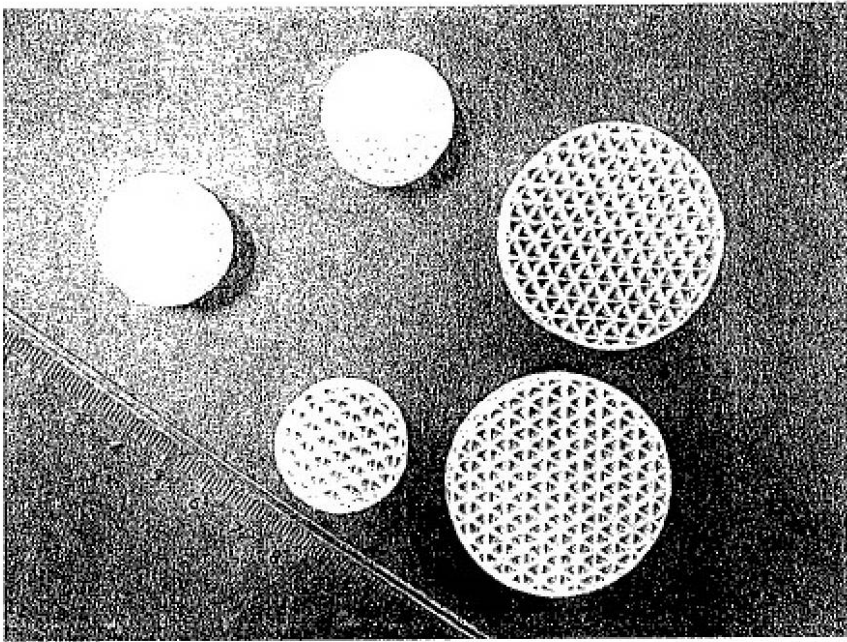
32. Use according to claim 31 in a reactor.
33. Use according to claim 32, wherein the reactor is a fixed bed, tubular or tube bundle reactor.
34. Use according to claim 32 or 33, wherein the catalyst with honeycomb-shaped (or other large surface area) structure is present in the reactor in the form of a loose packing.

Abstract

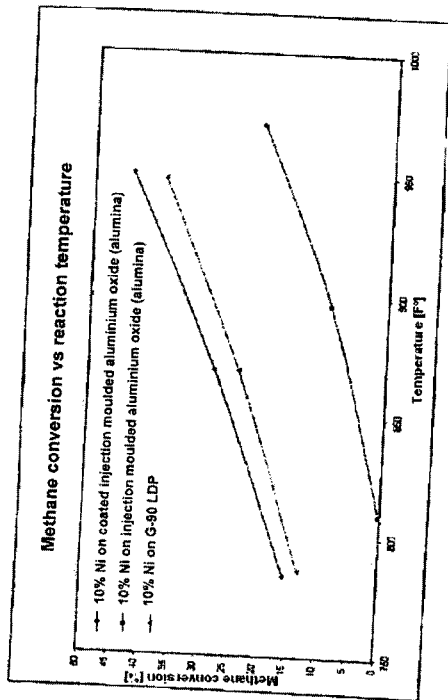
The invention relates to a catalyst with large surface area structure, in particular for steam-reforming catalysts, which is characterised in that the large surface area structure is formed of a large number of round or parallel penetrating holes of polygonal cross-section, wherein the catalyst carrier is prepared in the injection moulding process, coated with a washcoat and then impregnated with the active component. The catalyst carrier includes at least one sinterable material and has a lateral pressure resistance of at least 700 N. The invention further relates to a process for the preparation of such catalysts and the use thereof in a reactor.

(Figure 1)

【 F i G 1 】



【 F i G 2 】



【 F i G 3 】

