

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4950420号  
(P4950420)

(45) 発行日 平成24年6月13日 (2012. 6. 13)

(24) 登録日 平成24年3月16日 (2012. 3. 16)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/63 (2006. 01)

B O 1 J 23/56 3 O 1 M

B O 1 J 23/89 (2006. 01)

B O 1 J 23/89 M

C O 1 B 3/40 (2006. 01)

C O 1 B 3/40

C O 1 B 3/48 (2006. 01)

C O 1 B 3/48

H O 1 M 8/06 (2006. 01)

H O 1 M 8/06 G

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2004-535170 (P2004-535170)  
 (86) (22) 出願日 平成15年8月26日 (2003. 8. 26)  
 (65) 公表番号 特表2005-537132 (P2005-537132A)  
 (43) 公表日 平成17年12月8日 (2005. 12. 8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/009449  
 (87) 国際公開番号 W02004/024324  
 (87) 国際公開日 平成16年3月25日 (2004. 3. 25)  
 審査請求日 平成18年5月23日 (2006. 5. 23)  
 (31) 優先権主張番号 02019014.6  
 (32) 優先日 平成14年8月26日 (2002. 8. 26)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(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 ショーセー 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】 炭化水素の自己熱交換式水蒸気リフォーミングのための多層触媒および前記触媒を使用する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体および支持体に被覆された多層触媒組成物を有する、炭化水素の自己熱交換による接触リフォーミングのための触媒において、前記触媒組成物が支持体に直接配置された下側触媒層および下側触媒層に配置された上側触媒層を有し、前記の異なる触媒層は触媒活性成分が微細に分散されている酸化物支持体材料上に少なくとも1種の白金族金属を含有し、下側触媒層が部分酸化に触媒作用し、上側触媒層が水蒸気リフォーミングに触媒作用し、かつ下側触媒層が全質量に対して白金を0.1～5質量%の濃度で含有し、上側触媒層がロジウムを0.1～5質量%の濃度で含有することを特徴とする炭化水素の自己熱交換による接触リフォーミングのための触媒。

【請求項 2】

触媒層が他の触媒活性成分として貴金属、希土類金属および遷移金属の卑金属を含有する請求項1記載の触媒。

【請求項 3】

触媒層が酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン、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、遷移金属の酸化物、希土類酸化物およびこれらの混合酸化物およびゼオライトからなる群から選択される酸化物支持体材料上にそれぞれ少なくとも1種のV I I I族の遷移金属を含有する請求項2記載の触媒。

【請求項 4】

触媒組成物がモノリス支持体に被覆され、前記支持体が長さLを有し、前記支持体を通して流れ通路が入口端面から出口端面に延びており、支持体上に直接配置された下側触媒層および下側触媒層上に配置された上側触媒層を有し、下側層が支持体の全長にわたり被覆され、上側層が支持体の部分にのみ被覆されている請求項3記載の触媒。

【請求項5】

更に一酸化炭素変換のための触媒層を含有し、前記触媒層が上側触媒層に第3層として被覆されていて、一酸化炭素変換のための触媒層が酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン、希土類酸化物およびこれらの混合酸化物およびゼオライトからなる群から選択される酸化物支持体材料上に触媒活性成分として貴金属Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、OsおよびAuの少なくとも1種を含有する請求項1から3までのいずれか1項記載の触媒。

10

【請求項6】

第3触媒層が上側触媒層の部分にのみ被覆されている請求項5記載の触媒。

【請求項7】

一酸化炭素変換のための触媒層が他の触媒活性成分として少なくとも1種の希土類金属および少なくとも1種の遷移金属の卑金属を含有する請求項5記載の触媒。

【請求項8】

一酸化炭素変換のための触媒層が酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン、希土類酸化物およびこれらの混合酸化物およびゼオライトからなる群から選択される支持体材料上に白金およびパラジウムをそれぞれ全質量に対して0.1～5質量%の濃度で含有する請求項7記載の触媒。

20

【請求項9】

個々の触媒層が付加的に酸化ホウ素、酸化ビスマス、酸化ガリウム、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、遷移金属の酸化物および希土類金属の酸化物からなる群から選択される少なくとも1種の酸化物を触媒組成物の全質量に対して70質量%までの濃度で含有する請求項8記載の触媒。

【請求項10】

予熱温度に加熱された、炭化水素、酸素および水または水蒸気の供給混合物を請求項1から9までのいずれか1項に記載の多層触媒上を通過することによる自己熱交換による接触水蒸気リフォーミング法。

30

【請求項11】

前記方法を断熱条件下で実施する請求項10記載の方法。

【請求項12】

燃料電池装置用のリフォーマーでの炭化水素の自己熱交換による水蒸気リフォーミングのための請求項1から9までのいずれか1項記載の触媒の使用。

【請求項13】

請求項1から9までのいずれか1項記載の触媒組成物を含有する水素製造用の炭化水素の接触水蒸気リフォーミングのためのリフォーマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は自己熱交換式水蒸気リフォーミングにより水素を製造するための多層触媒に関する。本発明は更に前記触媒を使用する炭化水素の自己熱交換式水蒸気リフォーミング法に関する。ここで予熱温度に加熱された炭化水素、酸素および水または水蒸気の供給混合物が、炭化水素の部分酸化および水蒸気リフォーミングの両方に触媒作用することができる多層触媒上を通過する。

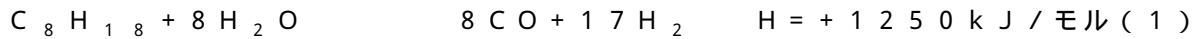
この方法はリフォーマー装置において、有利に燃料電池のための、水素または水素含有燃料ガスを製造するために使用される。

【0002】

炭化水素を高い温度で水蒸気存在で適当な触媒上で反応させ、水素、一酸化炭素およ

50

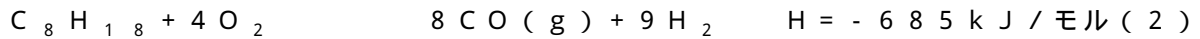
び二酸化炭素を形成することにより水素を製造できることは知られている。水蒸気リフォーミングとも呼ばれるこの反応は強い吸熱性であり、例えば以下の反応式により進行する：



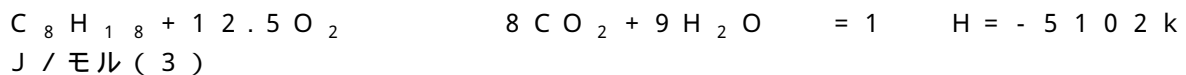
水蒸気リフォーミング反応 (1) の特徴的なパラメーターは水蒸気 / 炭素比  $S / C$  である。反応式 (1) において  $S / C$  は 1 に等しい。

#### 【0003】

水素を製造する他の知られた可能な方法は接触部分酸化 (CPO) である。ここで部分酸化 (2) に関する反応式により、炭化水素を酸素の存在で触媒上で反応させ、一酸化炭素および水素を形成する。



部分酸化の重要なパラメーターは空気係数  $\lambda$  であり、 $\lambda$  は全酸化に必要な酸素のモル数に対する使用される酸素のモル数の比として決定される (反応式 (3) 参照)。



式 (2) による炭化水素から一酸化炭素および水素への完全な反応のために、空気係数  $\lambda < 1$ 、理想的には  $\lambda = 4 / 12.5 = 0.32$  が必要である。

#### 【0004】

本発明は水素を取得する他の可能な方法、すなわち自己熱交換式水蒸気リフォーミングに関する。この方法は水蒸気リフォーミング (式 (1)) を接触部分酸化 (式 (2)) と組み合わせ、発熱部分酸化が吸熱水蒸気リフォーミングに必要な反応熱を供給する。この場合に供給混合物を予熱温度に予熱することができる。生成物混合物は反応器出口で支配的な温度で熱力学的平衡で存在する。自己熱交換式水蒸気リフォーミングは接触部分酸化の利点 (良好な開始特性) を水蒸気リフォーミングの利点 (高い水素収率) と組み合わせる。従ってこの方法は移動する燃料電池装置のための水素の内蔵する世代および固定した燃料電池装置のためのコンパクトなリフォーマーに使用するために適している。

#### 【0005】

炭化水素の自己熱交換式リフォーミングのための触媒系は知られている。技術水準は以下のとおりである。

#### 【0006】

米国特許第 4415484 号は自己熱交換式リフォーミング反応器に使用する触媒を記載する。触媒は付加的に酸化マグネシウム約 3 ~ 15 % を含有する酸化アルミニウム担体上のロジウム 0.01 ~ 6 % および酸化カルシウム 10 ~ 35 % を含有する。触媒はペレットの形で使用され、低い酸素 / 炭素比で炭素沈積物を形成する特に低い透磁率を有する。自己熱交換式リフォーミングを実施するための典型的な触媒系は、この文献によれば、その長さの約 1 / 3 にわたり部分酸化用酸化鉄触媒およびその長さの 2 / 3 にわたり前記ロジウム触媒からなる。多層触媒構造は記載されていない。

#### 【0007】

WO98 / 55227 号は炭化水素の部分酸化のための二官能性触媒を記載し、前記触媒は炭化水素の脱水素のための活性を示し、炭化水素鎖を選択的に酸化することができる。脱水素活性は周期表の V I I I 族の金属により提供され、一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フルオライト構造またはペロブスカイト構造で結晶化する酸化物、例えば酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ビスマス等からなる。有利な触媒は、例えば Pt / CeGdO である。触媒は 1.125 ~ 1.5 インチ (2.8 ~ 3.8 cm) の直径を有するペレットの形で使用される。

#### 【0008】

WO99 / 48805 号は炭化水素の自己保持性部分酸化および水蒸気リフォーミングによる水素の接触的製造法を記載し、炭化水素および酸素含有ガスおよび場合により水蒸気の混合物を、カチオンとしてセリウムおよびジルコニウムを含有する担体材料に分散したロジウムを含有する触媒上で反応させる。触媒は粒状化された形で使用される。触媒の

10

20

30

40

50

多層構造は記載されていない。

【 0 0 0 9 】

ドイツ特許第 1 9 7 2 7 8 4 1 号は炭化水素の自己熱交換式リフォーミングの方法および装置を記載し、燃料を、供給装置を介して二段階リフォーミング反応器に供給する。得られたリフォーマートを向流で熱交換機を通過して外部から運ばれるリフォーミングの出発材料に、内部で熱交換が起きるように供給する。供給装置により供給される燃料は直接出発材料と一緒に触媒含有反応帯域に導入し、前記帯域で燃焼およびリフォーミングまたは触媒作用が行われる。リフォーミング反応器は上側領域に触媒被覆ハネカム体および下側領域に触媒被覆床を含有する。前記触媒被覆床の代わりにハネカム体を使用することができる。ここでも触媒の多層構造は記載されていない。

10

【 0 0 1 0 】

欧州特許第 1 1 2 6 1 3 号は炭化水素の自己熱交換式リフォーミング法を記載し、帯域 1 で部分酸化が起こり、帯域 2 で水蒸気リフォーミングが物理的に別に起きる。Pt および Pd 含有触媒が部分酸化に使用され、貴金属含有触媒が水蒸気リフォーミングに使用される。触媒の多層構造は記載されていない。

【 0 0 1 1 】

WO 9 9 / 3 3 5 6 7 号は炭化水素の部分酸化のための触媒を記載し、前記触媒のモノリス支持体が異なる多孔性を有する多層構造を有する。この文献には多層構造は触媒自体に適用されず、支持体基材に適用される。

【 0 0 1 2 】

ドイツ特許第 1 0 0 6 2 6 6 2 号はメタノールのリフォーミングのための多層触媒系を記載する。前記触媒系は、第 1 接触成分および第 2 の上側接触層を含有し、第 1 接触成分が酸化銅および酸化亜鉛をベースとし、下側層として、主に水蒸気リフォーミングに触媒作用し、第 2 の上側接触層が貴金属（白金またはパラジウム）および金属酸化物を含有し、主にメタノールの部分酸化を活性化する。しかしここに記載される触媒系は、卑金属酸化物（CuO、ZnO）の分解または還元、従って高い温度の結果として貴金属成分との合金形成が起こり、長時間安定性が保証されないので、炭化水素の自己熱交換式リフォーミングに使用できない。

20

【 0 0 1 3 】

欧州特許第 1 1 5 7 9 6 8 号は断熱式に運転され、支持体上の貴金属触媒を必要とする炭化水素の自己熱交換式水蒸気リフォーミングの方法を示す。

30

【 0 0 1 4 】

更に WO 0 2 / 1 8 2 6 9 号は層状構造を有する水素製造のための触媒ユニットを記載する。この触媒ユニットは水蒸気リフォーミング触媒（SR 触媒）を含有する層を有するモノリスからなる。この層は部分酸化用触媒（CPO 触媒）を含有する層と接触している。有利な構成において部分酸化用触媒（CPO）を含有する層を、水蒸気リフォーミング触媒を含有する層の上に配置する。言い換えると下側触媒層は水蒸気リフォーミング層を含有し、上側層は部分酸化用触媒を含有する。出願人は炭化水素の自己熱交換式リフォーミングの問題を詳細に記載し、WO 0 2 / 1 8 2 6 9 号に記載される連続層が低い水素収率を生じ、低いリフォーマー効率を生じることを確認した。

40

【 0 0 1 5 】

この低いリフォーマー効率は旅客用車両の現代的な最適なディーゼルユニットよりあまりよくない低い全効率を有する燃料電池全体の推進装置（燃料電池スタック、リフォーマーユニットおよび調節ユニットからなる）を生じる。固定された燃料電池装置に使用されるリフォーマーの場合に、低い効率は電力と熱の低い全収率を生じ、その結果として競合する逆の一般的な結合した出力/熱装置（CPH 装置）が減少する。

【 0 0 1 6 】

しかしきわめて高い水素収率を生じ、移動するおよび固定した燃料電池装置に使用するためにきわめて良好に適している炭化水素の自己熱交換式水蒸気リフォーミング法に関する要求が存在する。更に前記方法に適した触媒に関する要求が存在する。

50

## 【 0 0 1 7 】

本発明は触媒およびこの触媒を使用して炭化水素の自己熱交換式接触水蒸気リフォーミング法を提供する。

## 【 0 0 1 8 】

本発明の触媒は少なくとも2個の異なる触媒層からなる多層被覆を有し、それぞれの触媒層は酸化物支持体材料、支持体上に少なくとも1種の白金族金属を含有する。多層被覆は、有利に部分酸化(式(2)によるCPO)に触媒作用する第1の下側触媒層を有し、水蒸気リフォーミング(式(1)による)に関する活性を主に示す第2の上側触媒層を有する。層の順序は正確にはWO 0 2 / 1 8 2 6 9号の順序と反対である。

## 【 0 0 1 9 】

三層触媒配置の場合に、触媒組成物は例えば一酸化炭素変換(水ガスシフト反応、WGS反応)のための他の触媒層を有することができ、この層はすべての上に第3層としてまたは第2被膜の部分として被覆される。WGS反応の触媒層は触媒活性成分として少なくとも1種の貴金属を含有することができる。3個より多くの層を有する構造、例えば4層配置も可能である。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の方法において、予熱温度に加熱した、炭化水素、酸素および水または水蒸気の供給混合物が触媒上を通過し、反応は断熱式に実施する。全体の方法は一段階法であり、すなわち供給混合物が1つの多層触媒上を通過し、前記触媒は供給混合物の接触部分酸化による吸熱式水蒸気リフォーミングに必要なエネルギーを供給することができる。ここで供給混合物の温度が予熱温度から600~900の必要な反応温度まで上昇する。部分酸化および水蒸気リフォーミングは触媒上で互いに円滑に行われる。発熱接触部分酸化および吸熱水蒸気リフォーミングおよび引き続く一酸化炭素変換(WGS反応)の連続は大きな温度の変動およびピークなしに触媒での均一な温度特性を生じる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の触媒は支持体および触媒組成物からなり、前記組成物は多層被覆の形で支持体の形状表面に被覆される。有利な支持体はセラミックまたは金属、連続気泡セラミック、または金属フォーム、金属シートまたは不規則な形状の部品を有するモノリスハネカム体である。触媒被膜の全厚さは一般に20~200μmの範囲にある。

## 【 0 0 2 2 】

二層被膜の場合に、触媒組成物は、有利に部分酸化に触媒作用する第1の下側触媒層および水蒸気リフォーミングに関して活性を示す第2の上側触媒層を有する。本発明の触媒の可能な構造の表現は図1に示されている。触媒は支持体(1)を有し、支持体に二層触媒組成物(2)が被覆され、前記組成物は下側層(3)および上側層(4)を有する。下側触媒層は部分酸化に触媒作用することができ、上側触媒層は水蒸気リフォーミングに触媒作用することができる。

## 【 0 0 2 3 】

2つの異なる触媒層は微細分散酸化物支持体材料上にそれぞれ少なくとも1個の白金族金属を含有する。前記触媒層は酸化物支持体材料上に貴金属が微細に分散された担持された触媒である。本発明の目的のために担持された触媒の用語は触媒組成物にのみ言及され、支持体(1)とこれに被覆された触媒組成物(2)からなる触媒から区別されなければならない。

## 【 0 0 2 4 】

部分酸化に触媒作用する下側触媒層(3)は有利に貴金属として全質量に対して0.1~5質量%の白金を含有する。白金は炭化水素の酸化に関して高い活性を示す。前記方法の要求に酸化活性を適合するために、触媒組成物は付加的に他の貴金属、例えば白金またはロジウムを含有することができる。酸化アルミニウムおよび希土類元素の酸化物上の白金を有する触媒組成物を使用することが有利である。

## 【 0 0 2 5 】

水蒸気リフォーミング用の上側触媒層(4)は貴金属として全質量に対して0.1~5

10

20

30

40

50

質量%のロジウムを含有する。ロジウムは水蒸気リフォーミングに高い活性を示し、その酸化活性は同時に白金の活性に比べて低い。活性酸化アルミニウム上のロジウムを有する触媒組成物を使用することが有利である。この触媒層は付加的に炭素の堆積を減少し、硫黄の耐性を高めるために酸化セリウムを含有することができる。

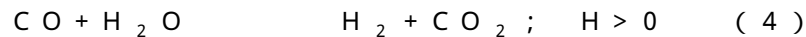
【0026】

三層被膜の場合に、触媒組成物は第1の下側触媒層（有利に部分酸化に触媒作用する）および中間の触媒層（水蒸気リフォーミングに関して活性である）および一酸化炭素（CO）の反応（WGS反応）に触媒作用する第3層を有する。本発明の触媒の可能な構造の表現は図2に示される。触媒は支持体（1）を有し、支持体に三層触媒組成物（2）が被覆され、前記組成物は下側層（3）、中間層（4）および上側層（5）からなる。下側触媒層は部分酸化に触媒作用することができ、中間触媒層は水蒸気リフォーミングに触媒作用することができ、上側層はWGS反応に触媒作用することができる。

10

【0027】

触媒の存在で一酸化炭素と水から二酸化炭素と水素を形成する反応は水素の多いガス混合物を製造する1つの知られた方法であり、以下の発熱反応にもとづく。



反応式（4）による反応はこれ以後一酸化炭素変換またはCO変換と記載する。英語では水ガスシフト反応（Water Gas Shift reaction）がしばしば使用される。

【0028】

20

本発明の三層触媒系の場合に、280～550の処理温度を有する高温WGS反応に貴金属を含有するシフト触媒を使用することが有利である。このシフト触媒は本出願人の欧州特許第1136441A2号から知られている。前記触媒は酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化チタン、希土類金属酸化物およびこれらの混合酸化物およびゼオライトからなる群から選択される酸化物支持体材料上に少なくとも1種の貴金属、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、オスミウムおよび金を含有する。白金、パラジウムおよび鉄をベースとするWGS反応触媒を使用することが有利である。

【0029】

高温CO変換においてリフォーマートガスは一般に2～40体積%の一酸化炭素を含有し、300～600のリフォーミング工程から生じる入口温度を有する。

30

【0030】

白金族金属のための可能な酸化物支持体材料は例えば酸化物、例えば酸化アルミニウム、二酸化珪素、二酸化チタン、またはこれらの混合酸化物、およびゼオライトである。10m<sup>2</sup>/gより大きい比表面積を有する材料を使用し、この大きい表面積に触媒活性成分のきわめて微細な分散を可能にすることが有利である。この担持された触媒を製造する技術および不活性支持体を触媒で被覆する技術は当業者に知られている。

【0031】

触媒組成物の熱安定性を高めるために、組成物は付加的に酸化ホウ素、酸化ピスマス、酸化ガリウム、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、遷移金属酸化物、および希土類金属酸化物から選択される少なくとも1種の酸化物を、例えば触媒組成物の全質量に対して70質量%までの濃度で含有する。

40

【0032】

本発明の多層触媒は通常の触媒よりすぐれたかなりの利点を有する。本願の発明者は、意想外にも下側酸化活性層の上に上側触媒層（水蒸気リフォーミングのための）を被覆する結果として、触媒に導入する際に供給混合物の部分酸化が弱まることを確認した。結果として触媒を破壊することがある高温ピークが回避される。CO変換（WGS反応）用の第3触媒活性層の被覆は付加的に水素の収率を高め、残留炭化水素の含量を減少する。

【0033】

本発明の方法は脂肪族および/または芳香族炭化水素（メタン、プロパン、トルエン等）または炭化水素混合物（例えば天然ガス、石油スピリット、熱媒油、またはディーゼル

50

油)を使用して運転することができる。使用される炭化水素に応じて、水蒸気/炭化水素比  $S/C$  0.7 ~ 5 で行うことができる。供給混合物の空気係数 およびその予熱温度は触媒の出口で 600 ~ 900 の範囲の温度が設定されるように選択すべきである。

【0034】

提案された方法は移動性および固定性燃料電池ユニットから水素を得る全部の方法の一部のみを示す。全部の方法は自己熱交換式リフォーミングおよび例えば  $CO(PrOx)$  の有利な酸化、メタン化または外部低温  $WGS$  反応によるリフォーマートから一酸化炭素を除去する他の処理工程を含む。

【0035】

リフォーマー装置の急速な開始を達成するために、供給混合物を短時間電氣的に加熱することができる。触媒の低い熱質量は有利に数秒後に開始する水素の製造を満たす。

10

【0036】

本発明の他の構成は勾配のある触媒配置に関する。

【0037】

勾配のある触媒配置の場合に、触媒組成物はモノリス支持体に被覆されていることができ、支持体は長さ  $L$  を有し、支持体をとおり流れ通路が入口端面から出口端面に延びており、支持体上に直接配置された下側触媒層および下側触媒層に配置された上側触媒層を有する。下側層は支持体の全長  $L$  にわたり被覆され、上側層は特別な部分に、例えば出口に最も近い支持体の部分のみに被覆される。層の正確な順序は構造、形状およびリフォーマー装置の運転形態に依存する。

20

【0038】

以下の実施例および比較例は本発明の対象を説明する。しかし本発明はこれらの態様に限定されない。

【0039】

実施例

例 1

二層触媒(本発明による)

本発明の方法により二層触媒を使用してメタンをリフォーミングする。触媒はセル密度  $62 \text{ セル}/\text{cm}^2$  および体積  $30 \text{ ml}$  を有する触媒被覆セラミックハネカム体である。

【0040】

30

二層触媒の下側層は白金/酸化アルミニウム/酸化セリウム/酸化ジルコニウム担持触媒(CPO用)からなる。触媒の上側層はロジウム/酸化アルミニウム担持触媒(SR用)からなる。触媒被覆の全濃度は  $150 \text{ g/l}$  であり、貴金属の被覆濃度は白金  $0.5 \text{ g/l}$  およびロジウム  $0.5 \text{ g/l}$  である。

【0041】

自己熱交換式リフォーミングを行うために、出発物質を 600 に加熱し、引き続き触媒上を一緒に通過する。以下の物質流を使用する。

メタン:  $152 \text{ g/h}$

水:  $454 \text{ g/h}$ 、

空気:  $319 \text{ std l/h}$ 。

40

【0042】

混合物の導入温度は 610 であり、排出温度は 645 である。二層触媒の乾燥リフォーマートは、比較例 1(CE1)の二層触媒の乾燥リフォーマートで 44.5 体積%であるのに対して水素 45.9 体積%を含有する。CO 含量は 4.1 体積%のみである。結果を表 1 に示す。

【0043】

比較例 1(CE1)

二層触媒(WO02/18269A2号による、本発明によらない)

本発明の方法により例 1 に記載されるように二層触媒を使用してメタンをリフォーミングする。触媒はセル密度  $62 \text{ セル}/\text{cm}^2$  および体積  $30 \text{ ml}$  を有する触媒被覆セラミッ

50

クハネカム体である。

【0044】

WO02/18269A2号により例1の層の順序を逆転する。二層触媒の上側層は白金/酸化アルミニウム/酸化セリウム/酸化ジルコニウム担持触媒(CPO用)からなる。触媒の下側層はロジウム/酸化アルミニウム担持触媒(SR用)からなる。触媒被覆の全濃度は150g/lであり、貴金属の被覆濃度は白金0.5g/lおよびロジウム0.5g/lである。

【0045】

自己熱交換式リフォーミングを実施するために、出発物質を600に加熱し、引き続き触媒上と一緒に通過する。以下の物質流を使用する。

メタン：152g/h

水：454g/h

空気：319stdl/h。

【0046】

混合物の導入温度は610であり、排出温度は645である。本発明によらない二層触媒の乾燥リフォーマートは、本発明の例1による二層触媒の乾燥リフォーマートで45.9体積%であるのに対して水素44.5体積%を含有する。結果を表1に示す。本発明による二層触媒系の新しい層の順序の優れた特徴が理解できる。

【0047】

比較例2(CE2)

単層触媒(本発明によらない)

他の比較例として、セル密度62セル/cm<sup>2</sup>および体積30mlを有する触媒被覆セラミックハネカム体を同様に使用する。単層系での触媒被覆はロジウム/酸化アルミニウム担持触媒からなり、ハネカム体に150g/lの濃度で被覆する。

【0048】

ロジウムの被覆濃度は1g/lである。例1に記載される方法によりメタンをリフォーミングする。

【0049】

自己熱交換式リフォーミングを実施するために、出発物質をもう一度600に加熱し、引き続き触媒上と一緒に通過する。メタン、水および空気の流れは例1の量と同じである。

【0050】

導入温度は605であり、排出温度は640である。単一触媒の乾燥リフォーマートは(本発明の例1による二層触媒の場合に45.9体積%であるのに対して)水素43.4体積%を含有する。好ましくないCOの濃度(4.8体積%)および残留メタンの濃度(1.7体積%)は著しく高い。結果を同様に表1に示す。本発明の多層触媒系の優れた特徴が理解できる。

【0051】

例2

三層触媒(本発明による)

本発明の方法により三層触媒を使用してメタンをリフォーミングする。触媒はセル密度62セル/cm<sup>2</sup>および体積30mlを有する触媒被覆セラミックハネカム体である。

【0052】

下側層は白金/酸化アルミニウム/酸化セリウム/酸化ジルコニウム担持触媒(CPO用)からなる。触媒の中間層はロジウム/酸化アルミニウム担持触媒(SR用)からなる。上側層はWGS反応触媒からなり、(流れ方向で見て)体積部分の最後の三番目に被覆する。WGS反応触媒の触媒活性被覆は、酸化アルミニウム/酸化セリウムに被覆されたPt1.5質量%、Pd1.0質量%およびFe2.4質量%からなる。

【0053】

触媒被覆の全濃度は180g/lであり、貴金属の被覆濃度は白金0.8g/lおよび

10

20

30

40

50



パラジウム 0.2 g / l およびロジウム 0.5 g / l である。

【 0 0 5 4 】

自己熱交換式リフォーミングを行うために、出発物質を 6 0 0 に加熱し、引き続き触媒上を一緒に通過する。以下の物質流を使用する。

メタン：1 5 2 g / h

水：4 5 4 g / h、

空気：3 1 9 s t d l / h。

【 0 0 5 5 】

混合物の導入温度は 6 0 5 であり、排出温度は 6 3 0 である。三層触媒の乾燥リフォーマートは水素 4 6 . 3 体積%を含有する。C O 含量は 3 . 7 体積%のみである。結果を表 1 に示す。本発明による三層触媒系の優れた特徴が理解できる。

10

【 0 0 5 6 】

表 1：異なる層順序を有する多層触媒 ( C E 1 ) および従来の単層触媒 ( C E 2 ) と比べた本発明による多層触媒のメタンの自己熱交換式リフォーミングにおける結果

【 0 0 5 7 】

【表 1】

	H <sub>2</sub> (体積%)	CO <sub>2</sub> (体積%)	CO (体積%)	残留メタン (体積%)
実施例 1	45.9	13.8	4.1	1.0
比較例 1 (CE1, WO 02/18269)	44.5	13.1	4.5	1.3
比較例 2 (CE2)	43.4	12.7	4.8	1.7
実施例 2	46.3	14.1	3.7	1.1

20

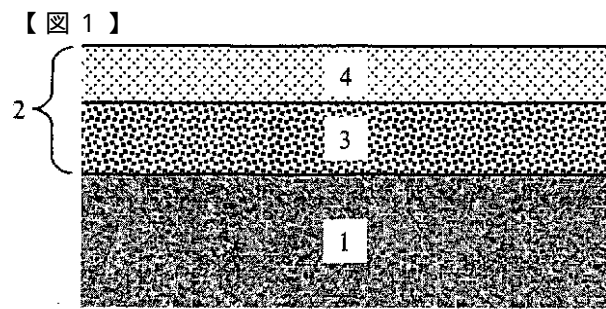
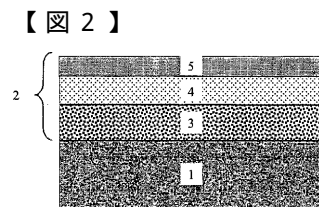
30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 8 】

【図 1】本発明による触媒の構造を示す図である。

【図 2】本発明による他の触媒の構造を示す図である。

**Figure 1****Figure 2**

---

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

(74)復代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)復代理人 100143959

弁理士 住吉 秀一

(74)復代理人 100157451

弁理士 河辺 幸代

(74)復代理人 100167852

弁理士 宮城 康史

(72)発明者 シュテファン ヴィーラント

ドイツ連邦共和国 オフェンバッハ シュタルケンブルクリンク 2 7

(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 タウヌスシュトラッセ 6

(72)発明者 マティアス デュイスベルク

ドイツ連邦共和国 フランクフルト リュッケルトシュトラッセ 3 8

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 国際公開第02/018269 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B01J 21/00-38/74

C01B 3/02- 3/58