



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 106999916 A

(43)申请公布日 2017. 08. 01

(21)申请号 201580065214.X

(22)申请日 2015.10.14

(30)优先权数据

2014-243004 2014.12.01 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/005200 2015.10.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/088290 JA 2016.06.09

(71)申请人 科莱恩产品(德国)有限公司

地址 德国美茵河畔法兰克福布吕宁街50号

申请人 日商科莱恩触媒股份有限公司

(72)发明人 中村寛 伊丹広彦 井田淳子

马克思·瑞勤格

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 彭雪瑞 臧建明

(51)Int.Cl.

B01J 23/63(2006.01)

C01B 3/40(2006.01)

H01M 8/0612(2016.01)

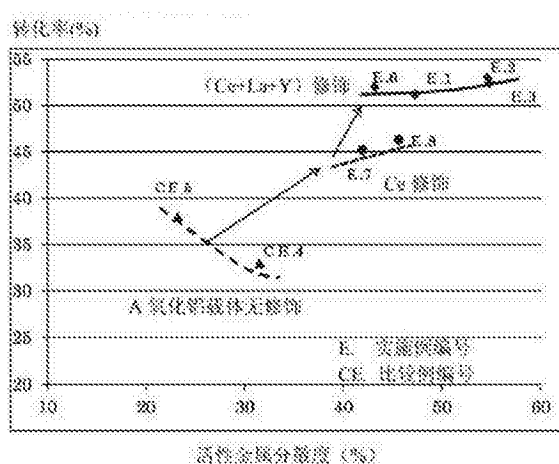
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54)发明名称

含烃气体的水蒸气重整催化剂、氢制造装置及氢制造方法

(57)摘要

本发明提供一种催化剂,其为用以在水蒸气存在下通过含烃气体的水蒸气重整而获得氢气的催化剂,其具有向氢气的高转化率,可防止氨气或碳析出,长时间反应耐久性优异,且可低成本化。所述课题是通过水蒸气重整催化剂来解决,其为用以对经脱硫的含烃气体进行水蒸气重整的催化剂,其在利用包含相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为1重量份~10重量份的铈(Ce)的活性辅助材料来修饰的修饰载体上,担载有活性金属,所述活性金属包含:相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.1重量份~0.3重量份的铑(Rh)、以及相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.01重量份~0.3重量份的铂(Pt)。



1. 一种水蒸气重整催化剂, 为用以对经脱硫的含烃气体进行水蒸气重整的催化剂, 其在利用包含相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为1重量份~10重量份的铈(Ce)的活性辅助材料进行修饰的修饰载体上, 担载有活性金属, 所述活性金属包含: 相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.1重量份~0.3重量份的铑(Rh)、以及相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.01重量份~0.3重量份的铂(Pt)。

2. 根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂, 其中所述含烃气体为利用超高次脱硫法或常温脱硫法而脱硫的含烃气体。

3. 根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂, 其中Rh的担载量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.10重量份以上且小于0.3重量份, Pt的担载量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.01重量份以上且小于0.2重量份。

4. 根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂, 其中Rh与Pt的合计担载量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.11重量份以上且小于0.3重量份。

5. 根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂, 其中所述活性金属不包含镍(Ni), 或者活性金属中所含的Ni的量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为小于1重量份。

6. 根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂, 其中活性辅助材料更含有相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.6重量份~15重量份的Ce以外的稀土类元素。

7. 根据权利要求6所述的水蒸气重整催化剂, 其中Ce以外的稀土类元素与Ce在所述修饰载体上形成固溶体。

8. 根据权利要求6所述的水蒸气重整催化剂, 其中Ce以外的稀土类元素为镧(La)和/或钇(Y)。

9. 根据权利要求6所述的水蒸气重整催化剂, 其中Ce以外的稀土类元素为La及Y, 而且, 所述活性辅助材料含有相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.4重量份~10重量份的La、以及相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.2重量份~5重量份的Y。

10. 根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂, 其中不包含碱土类金属元素, 或者碱土类金属元素的含量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为小于0.1重量份。

11. 根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂, 其中利用一氧化碳脉冲吸附法来测定的活性金属分散度为35%以上。

12. 根据权利要求7所述的水蒸气重整催化剂, 其中在X射线衍射测定中, 在 $2\theta = 27^\circ \sim 29.5^\circ$ 的位置具有衍射峰。

13. 根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂, 其用以对含有氮的含烃气体进行水蒸气重整。

14. 一种氢的制造方法, 包括: 使根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂与经脱硫的含烃气体及蒸汽接触。

15. 根据权利要求14所述的氢制造方法, 其中所述含烃气体含有氮。

16. 根据权利要求14或15所述的氢制造方法, 其中在填充有所述水蒸气重整催化剂的水蒸气重整器中, 进行水蒸气重整催化剂与经脱硫的含烃气体及蒸汽的接触, 不交换所述催化剂而累积运转1年以上。

17. 一种氢制造装置, 包括以下:

- 超高次脱硫器或常温脱硫器, 用以将通过含烃气体的供给流路而供给的含烃气体中

的硫成分去除;以及

-填充有根据权利要求1所述的水蒸气重整催化剂的水蒸气重整器,用以对利用所述脱硫器而脱硫的含烃气体进行重整。

含烃气体的水蒸气重整催化剂、氢制造装置及氢制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用以通过水蒸气重整(reforming),使含烃气体进行反应而成为含氢的重整气体的水蒸气重整催化剂(steam-reforming catalyst)。本发明特别涉及一种适合于经过脱硫装置、优选为超高次脱硫装置或常温脱硫装置而脱硫的烃气体的水蒸气重整催化剂,其发挥充分的转化率,即便使用含有硫化物或氮的原料气体,也可通过与适当的脱硫处理加以组合,而耐久性高,即便长时间反应,也可维持高的活性,而且可抑制氮的产生,进而可降低催化剂制造成本。另外,本发明涉及一种使用所述催化剂的氢制造装置及氢制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着对环境问题的意识提高,作为清洁能源(clean energy)技术之一的燃料电池受到关注。燃料电池是利用氢的能源技术,不会伴有被称为全球变暖(global warming)的原因的二氧化碳的直接排出,可通过使氢与氧进行电化学反应而转变为电能源。作为燃料电池的氢源,正在研究天然气、液体燃料、石油系烃、由生物质(biomass)而来的原料等多种原料。

[0003] 为了由如上所述的含烃原料来制造氢,通常为进行使用水蒸气重整催化剂而使水蒸气与烃气体进行反应的水蒸气重整反应的方法。藉由烃、例如甲烷的水蒸气重整而产生氢的化学反应是由式(1)所表示。

[0004] $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO} \cdots \cdots \text{式(1)}$

[0005] 该反应中,若水蒸气重整时的水蒸气与烃气体的比率下降,则碳在催化剂上析出,催化剂活性下降。相反,若水蒸气的比率高,则用以进行蒸汽加热(steam heating)的热能(thermal energy)的消耗大,在成本方面变得不利。因此,作为重整催化剂,要求在低蒸汽比率下碳析出也少的催化剂。

[0006] 烃原料中包含硫化化合物的情况多。存在天然地包含所述硫化化合物的情况、以及出于安全性的观点而有意添加硫化化合物来作为赋臭剂的情况,但在任一种情况下,硫化化合物均吸附于催化剂活性金属上,成为使其催化剂活性下降的原因。

[0007] 另外,若使用例如作为城市煤气(city gas)而普及的天然气来作为烃气体原料,则容易由其中所含的数%左右的氮而产生氨,该氨容易使后段的燃料电池电极中毒。由于所述情况,水蒸气重整催化剂中,需要即便在使用含有硫化化合物的烃气体的情况下也难以受到其影响的系统,另外,强烈要求即便在烃气体中存在氮气也不会产生氨的催化剂。

[0008] 由于所述情况,作为对于水蒸气重整催化剂、以及使用其的系统所要求的性能,以下成为重要目标:1)转化率高;2)由原料中所含的硫成分或氮气等所带来的不良影响小;3)进而,反应中的碳析出少;4)即便是长时间的反应时间,性能劣化也少等。进而,除了这些性能以外,5)催化剂制造成本低成为用以普及氢能源的必需要件。作为该水蒸气重整催化剂的活性金属,以前使用高价的铂族元素的例子多,活性金属在催化剂制造成本中所占的比例大,因此活性金属担载量减少是为了降低成本而极其重要的课题。

[0009] 关于这些课题中的4)的长时间的耐久性,根据其用途或使用条件,所需要的时间也不同,因此一般的目标值尚未获知。然而,在商业用的燃料电池的情况下,通常会整夜连续运转,因此,催化剂的寿命需要最低限度为1年以上,通常期望10年(将其换算为小时的情况下为约90,000小时)以上的长期耐久性。

[0010] 针对这些课题,对使反应活性高、且在贵金属类中价格特别低的Ru(钌)担载于例如氧化铝等载体上的催化剂进行广泛研究(专利文献1)。然而,Ru容易通过天然气等中所含的氮而产生氨。氨存在使燃料电池的电极催化剂中毒的大问题,成为使系统的可靠性下降的原因。

[0011] 虽然也有使用Ni(镍)来作为可抑制该氨产生、且可降低成本的金属的方法,但具有在水蒸气重整反应时产生碳(焦炭)的大问题。为了对其进行改良,提出了对Ni组合微量的Pt(铂)而设置于担载有稀土类元素与碱土类金属的氧化铝载体上的催化剂(专利文献2)。依据该方法,虽可抑制氨的产生,但由于使用Ni作为主成分,故而并不完全防止焦炭析出,存在若持续进行1000小时以上的反应,则活性下降的问题。

[0012] 另一方面,已知代替Ru或Ni系而使用铑(Rh)的体系,就高活性的方面而言优选。然而,若使用Rh来作为活性金属,则在使用含氮的原料气体时存在产生氨的问题。针对此而提出,将Rh与Pt的合金直接担载于纯度为99.99%以上的 α 氧化铝载体上的催化剂(专利文献3)在防止氨产生的方面优选。然而,专利文献3的催化剂虽然如后述的比较例5(相当于专利文献3所公开的催化剂)中所示,活性低,并且可抑制氨产生,但若使用含有硫化化合物的烃气体,则催化剂会硫中毒而活性下降。认为这是由于Pt容易吸附硫。即,现有的Rh系催化剂中,Rh单独时会产生氨,若为了防止该情况而添加Pt,则由于硫中毒而活性容易下降的权衡的关系成为问题。

[0013] 作为解决Rh系所具有的所述问题点且可不设置脱硫步骤而使用的催化剂,提出了将Rh系金属担载于由铈(Ce)及碱土类金属进行修饰的 α 氧化铝载体上的催化剂(专利文献4)。专利文献4的实施例中,使用含有5ppm的硫化化合物的液化石油气(liquefied petroleum gas, LP气体),且示出了作为活性金属的Rh单一成分系(实施例1除外),但其虽可抵抗硫中毒,但在氨产生的方面并不优选。另外,该专利文献4的实施例3中,也例示了Rh的担载量相对于载体重量而为1.5%、且Pt担载量为0.5重量%的合金系。然而,如上所述的高的Rh担载量即便假设在减少硫中毒的影响的方面有效果,也会显著提升制造成本,因此在使氢燃料广泛普及的方面并不实用。

[0014] 另一方面,还已知如下方法:在重整器的前阶段放置脱硫器而脱硫后,通过进行水蒸气重整来防止重整催化剂的中毒。如上所述的脱硫的方式已知:使用可脱硫至数ppb以下的银沸石之类的吸附材的常温脱硫器(专利文献5)、使用Cu-Zn系材料的超高次脱硫器(专利文献6)等。然而,若设置如上所述的脱硫器,则作为系统整体而成本上升,因此若不具有可在重整催化剂侧降低所述成本上升程度之类的优点,则难以实用化。即,脱硫器的并用对重整催化剂要求更严格的成本削减,在可应对该期待的低成本下难以受到硫成分的影响的水蒸气重整催化剂尚未获知。

[0015] 如以上所述,现有的烃的水蒸气重整催化剂中,未获得为高转化率、烃原料中所含的硫化物或氮气等的影响小、并且反应中的碳析出少、且即便是10年(以小时换算为约90,000小时)以上的长时间也显示出实用的耐久性能者。进而,实情是在与脱硫器的组合中

也无法提供可广泛普及的低价格的催化剂。

[0016] 现有技术文献

[0017] 专利文献

[0018] 专利文献1:日本专利特开2009-148688号公报

[0019] 专利文献2:日本专利特开2011-206726号公报

[0020] 专利文献3:日本专利特开2013-103149号公报

[0021] 专利文献4:日本专利第5378148号公报

[0022] 专利文献5:日本专利特开2002-066313号公报

[0023] 专利文献6:日本专利特开2002-179406号公报

发明内容

[0024] [发明所欲解决的课题]

[0025] 本发明的目的在于提供一种重整催化剂,其在水蒸气存在下,在由烃系气体来获得氢气的水蒸气重整反应中,不仅抑制氨的产生或碳析出,而且具有向氢气的高转化率以及长期耐久性。

[0026] 本发明的其他目的在于提供一种水蒸气重整催化剂,其不仅减少高价的铂族元素的使用量而实现低价格化,而且可抑制氨产生,可维持足够高的反应活性。

[0027] 另外,本发明的另一目的在于提供:重整催化剂,其通过适当的脱硫器、优选为超高次脱硫器或常温脱硫器的脱硫处理加以组合,可使长期耐久性与由于活性金属担载量的减少而使成本降低并存;以及包括如上所述的脱硫器与搭载有本发明的催化剂的重整器的氢制造装置。

[0028] 本发明的其他目的是通过以下的记载而变得明确。

[0029] [解决课题的手段]

[0030] 本发明人等鉴于所述的实际情况,为了解决现有技术的缺点而进行锐意研究,结果,作为用以解决本发明的课题的考虑,获得如下所述的准则与结果。

[0031] (1)就高活性与防止氨产生的观点而言,活性金属优选为利用Rh与Pt的组合(例如专利文献3)。

[0032] (2)然而将Rh与Pt的合金系担载于 α -氧化铝上的结构由于Pt的硫吸附而容易劣化,另外在活性的方面也需要改良。

[0033] (3)作为防止所述由硫化合物引起的中毒的方法,专利文献4中公开了在利用如Ce及Sr之类的碱土类金属来修饰的氧化铝载体上担载Rh及Pt的催化剂。然而,专利文献4的实施例3的催化剂担载有大量的活性金属,在成本方面并不实用。

[0034] (4)本发明人以该专利文献4的实施例3为出发点,在与脱硫前处理的组合条件下对催化剂组成进行了研究,结果发现,即便与现有的合金系相比大幅度削减活性金属担载量,也可维持活性,进而,若利用Ce与其他稀土类元素的组合、优选为Ce与La及Y的组合来对 α -氧化铝进行修饰,则活性提高,耐久性也提高。

[0035] (5)以所述方式获得的重整催化剂通过与脱硫装置加以组合,则即便是与专利文献4相比为约三分之一至十分之一左右的活性金属担载量,也获得高活性以及加速试验的1年以上、10年左右的推定长期耐久性,

[0036] 从而达成本发明。

[0037] 即,本发明涉及以下:

[0038] 1.一种水蒸气重整催化剂,其为用以对经脱硫的含烃气体进行水蒸气重整的催化剂,其在利用包含相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为1重量份~10重量份的铈(Ce)的活性辅助材料来修饰的修饰载体上,担载有活性金属,所述活性金属包含:相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.1重量份~0.3重量份的铑(Rh)、以及相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.01重量份~0.3重量份的铂(Pt)。

[0039] 2.如所述1所记载的水蒸气重整催化剂,其中所述含烃气体为利用超高次脱硫法(superhigh-order desulfurization method)或常温脱硫法而脱硫的含烃气体。

[0040] 3.如所述1或2所记载的水蒸气重整催化剂,其中Rh的担载量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.10重量份以上且小于0.3重量份,Pt的担载量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.01重量份以上且小于0.2重量份。

[0041] 4.如所述1~3中任一项所记载的水蒸气重整催化剂,其中Rh与Pt的合计担载量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.11重量份以上且小于0.3重量份。

[0042] 5.如所述1~4中任一项所记载的水蒸气重整催化剂,其中所述活性金属不包含镍(Ni),或者活性金属中所含的Ni的量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为小于1重量份。

[0043] 6.如所述1~5中任一项所记载的水蒸气重整催化剂,其中活性辅助材料更含有相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.6重量份~15重量份的Ce以外的稀土类元素。

[0044] 7.如所述6所记载的水蒸气重整催化剂,其中Ce以外的稀土类元素与Ce在所述修饰载体上形成固溶体。

[0045] 8.如所述6或7所记载的水蒸气重整催化剂,其中Ce以外的稀土类元素为镧(La)和/或钇(Y)。

[0046] 9.如所述6~8中任一项所记载的水蒸气重整催化剂,其中Ce以外的稀土类元素为La及Y,而且,所述活性辅助材料含有相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.4重量份~10重量份的La、以及相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.2重量份~5重量份的Y。

[0047] 10.如所述1~9中任一项所记载的水蒸气重整催化剂,其中不包含碱土类金属元素,或者碱土类金属元素的含量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为小于0.1重量份。

[0048] 11.如所述1~10中任一项所记载的水蒸气重整催化剂,其中利用一氧化碳脉冲吸附法来测定的活性金属分散度为35%以上。

[0049] 12.如所述7~11中任一项所记载的水蒸气重整催化剂,其中在X射线衍射测定中,在 $2\theta=27^\circ\sim29.5^\circ$ 的位置具有衍射峰。

[0050] 13.如所述1~12中任一项所记载的水蒸气重整催化剂,其用以对含有氮的含烃气体进行水蒸气重整。

[0051] 14.一种氢的制造法,其包括:使所述1~13中任一项所记载的水蒸气重整催化剂与经脱硫的含烃气体及蒸汽接触。

[0052] 15.如所述14所记载的氢制造方法,其中所述含烃气体含有氮

[0053] 16.如所述14或15所记载的氢制造方法,其在填充有所述水蒸气重整催化剂的水蒸气重整器中,进行水蒸气重整催化剂与经脱硫的含烃气体及蒸汽的接触,不交换所述催化剂而累积运转1年以上。

[0054] 17.一种氢制造装置,其包括以下:

[0055] -超高次脱硫器或常温脱硫器,用以将通过含烃气体的供给流路而供给的含烃气体中的硫成分去除;以及

[0056] -填充有如所述1~13中任一项所记载的水蒸气重整催化剂的水蒸气重整器,用以对利用该脱硫器而脱硫的含烃气体进行重整。

[0057] 18.一种如所述1~13中任一项所记载的水蒸气重整催化剂的制造方法,其包括以下:

[0058] (a)对 α -氧化铝载体,利用包含相对于该 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为1重量份~10重量份的Ce的活性辅助材料进行修饰,优选为含浸该活性辅助材料来修饰;以及

[0059] (b)在所获得的修饰载体上担载催化剂活性金属,所述催化剂活性金属包含:相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.1重量份~0.3重量份的Rh、以及相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.01重量份~0.3重量份的Pt。

[0060] 19.如所述18所记载的制造方法,其中活性辅助材料更含有相对于所述 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.60重量份~15重量份的Ce以外的稀土类元素。

[0061] 20.一种如所述1~13中任一项所记载的水蒸气重整催化剂的用途,其用以对经脱硫的含烃气体进行水蒸气重整。

附图说明

[0062] 图1是以表2的资料为基础,相对于活性金属中的Pt含有比率而将转化率制图而成的图。

[0063] 图2是以表2的资料为基础,相对于Rh担载量(相对于 α -氧化铝载体100重量份的Rh重量份)而将转化率制图而成的图。

[0064] 图3是以表2的资料为基础,相对于Ce量(相对于 α -氧化铝载体100重量份的Ce重量份)而将转化率制图而成的图。

[0065] 图4是以表2的资料为基础,相对于转化率(%)而将活性金属分散度(%)制图而成的图。

[0066] 图5是以表3的资料为基础,相对于加速条件下的反应时间而将活性维持率制图而成的图。此处,活性维持率是由 $[(\text{反应时间}t\text{时的转化率}) \div (\text{初始转化率})] \times 100$ 所表示。

[0067] 图6是通过实施例11中的X射线衍射测定(X-Ray Diffractometer, XRD)来获得的衍射图案。

具体实施方式

[0068] 本发明的水蒸气重整催化剂用以对含烃气体、特别是经脱硫的含烃气体进行水蒸气重整。另外,本发明的水蒸气催化剂在通过将 α -氧化铝载体以活性辅助材料进行修饰而

获得的修饰载体、优选为通过使 α -氧化铝载体中含浸活性辅助材料来修饰而获得的修饰载体(即,担载有活性辅助材料的 α -氧化铝载体)上,进而担载有催化剂活性金属。

[0069] 本发明的一方式中,本发明涉及一种水蒸气重整催化剂,其为用以对经脱硫的含烃气体进行水蒸气重整的催化剂,其在利用包含相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为1重量份~10重量份的铈(Ce)的活性辅助材料来修饰的修饰载体、优选为通过含浸该活性辅助材料来修饰的修饰载体上,担载有活性金属,该活性金属包含:相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.1重量份~0.3重量份的铑(Rh)、以及相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.01重量份~0.3重量份的铂(Pt)。

[0070] 本发明的所述催化剂中, α -氧化铝用作载体。氧化铝除了具有 α 型结晶结构者以外,还已知具有 β 型或 γ 型等结晶结构者,但其中, α 型氧化铝通常广泛使用,因此成本也低,另外,高温下的物理强度大。因此, α -氧化铝作为如本发明目的的水蒸气重整催化剂般,在高温下长时间连续进行的反应的载体而特别优选。

[0071] 所述 α -氧化铝可获取市售者,可使用纯度为90%以上者、更优选为纯度为99%以上者来作为用于本发明的催化剂的载体。

[0072] 所述 α -氧化铝载体优选为具有以下的面特性。

[0073] 即,所述 α -氧化铝载体在利用氮气吸附法来测定的情况下,优选为具有 $2\text{m}^2/\text{g}$ ~ $7\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。在比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上的情况下获得特别良好的反应活性,另外,在比表面积为 $7\text{m}^2/\text{g}$ 以下的情况下,实现特别充分的催化剂的物理强度。

[0074] 另外,所述 α -氧化铝载体在利用水银压入法来测定的情况下,优选为具有100nm~500nm的平均孔径。在平均孔径在该范围内的情况下,可获得特别良好的反应活性。

[0075] 进而,所述 α -氧化铝载体在利用水银压入法来测定的情况下,优选为具有 $0.35\text{ml}/\text{g}$ ~ $0.95\text{ml}/\text{g}$ 的孔隙体积。在孔隙体积为0.35以上的情况下,反应活性及耐久性特别良好,在孔隙体积为 $0.95\text{ml}/\text{g}$ 以下的情况下,实现特别良好的催化剂的物理强度。

[0076] α -氧化铝载体的形态并无特别限定,例如可使用球状、椭圆体状、环状、棒状、粉状、蜂窝状等任一种形态者。

[0077] 本发明的所述催化剂中, α -氧化铝载体利用活性辅助材料(以下也称为“修饰剂”)来修饰(优选为通过含浸该活性辅助材料来修饰),该活性辅助材料包含Ce。本发明的一方式中,所述活性辅助材料为Ce。即,本发明的所述催化剂中,在 α -氧化铝载体上担载有Ce作为修饰用元素。本发明中发现,Ce具有提高水蒸气重整活性的活性辅助效果,因此在使用将 α -氧化铝载体以Ce来修饰的修饰载体、优选为使 α -氧化铝载体中含浸有Ce的修饰载体的情况下,重整催化剂的活性提高。

[0078] 利用Ce的修饰可如后述的实施例中所示,例如通过在如硝酸盐之类的Ce盐的水溶液中浸渍 α -氧化铝,取出后进行干燥、煅烧而进行,通过该修饰,Ce担载于 α -氧化铝载体上。例如,Ce是以氧化物(氧化铈)的形态担载于 α -氧化铝载体上。

[0079] 此处,以所述方式获得的修饰载体上的Ce的担载量优选为相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属重量来计算,例如为1.0重量份以上、10重量份以下。更优选为1.5重量份以上、6重量份以下,例如为2重量份以上、5重量份以下。若小于1重量份,则反应活性下降,若超过10重量份,则成为成本增加的主要因素,另外,催化剂的耐久性的下降变大。

[0080] 本发明的一方式中,所述活性辅助材料仅包含Ce作为金属。即,该情况下用于 α -氧

化铝载体的修饰的金属、优选为含浸于 α -氧化铝载体中的金属仅为Ce。

[0081] 另外,本发明的进而一方式中,所述活性辅助材料除了包含Ce以外,还包含Ce以外的稀土类元素。即,在该方式中,所述活性辅助材料中除了Ce以外,还添加其他的稀土类元素,典型而言为第二、第三的稀土类元素,来修饰 α -氧化铝载体。在该情况下,修饰也可以与所述相同的方式来进行(即,例如使用如硝酸盐之类的Ce盐以及其他稀土类元素的盐的水溶液,来进行 α -氧化铝的浸渍、干燥、煅烧),通过该修饰,Ce与所述其他的稀土类元素担载于 α -氧化铝载体上。例如,其他的稀土类元素是以氧化物的形态担载于 α -氧化铝载体上。另外,本发明的一方式中,所述活性辅助材料仅包含Ce与所述其他的稀土类元素作为金属,即,该情况下用于 α -氧化铝载体的修饰的金属、优选为含浸于 α -氧化铝载体中的金属仅为Ce与所述其他的稀土类元素。

[0082] 利用如上所述的包含Ce与Ce以外的稀土类元素的活性辅助材料来进行的 α -氧化铝载体的修饰的目的主要为改善耐久性,通过该效果,不仅可防止由水蒸气重整反应所引起的催化剂的劣化,而且活性也可同时提高(活性辅助效果)。

[0083] 本发明中,Ce通过活性金属的分散度提高而提高催化剂的初始活性,但通过耐久性评价试验而确认使耐久性下降。然而,作为其改善方案,追加添加Ce以外的稀土类、典型而言为第二、第三的稀土类元素来修饰 α -氧化铝载体的催化剂与未添加的催化剂相比,显示出高的耐久性。

[0084] 与Ce组合使用的所述Ce以外的稀土类元素、优选为第二、第三的稀土类元素可适当选择自由镧(La)、钇(Y)、钪(Sc)、钕(Nd)、钐(Sm)、钆(Gd)及铽(Tb)所组成的群组中的一种或两种以上元素来使用。这些元素中,特别优选为La(镧)、Y(钇)。作为所述铈以外的稀土类元素,就后述固溶体的形成优异的方面而言,优选为使用La和/或Y,特别优选为使用La及Y的组合。本发明的一方式中,所述活性辅助材料为Ce、La及Y。

[0085] 因此,本发明的一优选方式中,所述活性辅助材料仅包含Ce、La及Y的组合作为金属。即,该情况下用于 α -氧化铝载体的修饰的金属、优选为含浸于 α -氧化铝载体中的金属仅为Ce、La及Y,通过该修饰(优选为通过含浸),Ce、La及Y担载于 α -氧化铝载体上。

[0086] 本发明中还发现,在使用如上所述的稀土类元素的组合的情况下,可实现特别显著的耐久性的提高。

[0087] 另外,本发明中发现,利用Ce与其他的稀土类元素(优选为La及Y)来修饰的 α -氧化铝载体中,在其表面上形成Ce与其他稀土类元素之间的固溶体,认为该固溶体的形成有助于所述重整催化剂的长期耐久性的提高。

[0088] 此处,修饰后的 α -氧化铝载体中的Ce以外的稀土类元素的担载量(在使用多种铈以外的稀土类元素的情况下为合计担载量)例如相对于所述 α -氧化铝载体100重量份且以金属重量来计算,可为0.6重量份~15重量份,优选为1重量份~10重量份,更优选为2重量份~7重量份,特别优选为4重量份~6重量份。在1.0重量份以上的情况下获得显著的催化剂的耐久性提高效果,在小于10重量份的情况下特别适当地形成所述的固溶体。

[0089] 此外,本说明书中,在使用“相对于 α -氧化铝载体100重量份”的语句来记载各成分的量的情况下,该量是指以由Ce修饰之前、或者由Ce与其他稀土类(例如La、Y)修饰之前的 α -氧化铝载体100重量份作为基准的量。

[0090] 在使用La来作为Ce以外的稀土类元素的情况下,本发明的催化剂中的La的担载量

优选为相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.4重量份以上、10重量份以下,优选为0.5重量份以上、6重量份以下,更优选为1重量份以上、4.0重量份以下,特别优选为2.5重量份~3.5重量份。在所述担载量为0.4重量份以上的情况下,尤其不会使催化剂的耐久性下降,且活性提高的效果也大。在所述担载量为10重量份以下的情况下,形成特别适当的固溶体,同样,耐久性的下降也难以产生。

[0091] 在使用Y来作为Ce以外的稀土类元素的情况下,本发明的催化剂中的Y的担载量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.2重量份以上、5重量份以下,更优选为0.5重量份以上、4重量份以下,特别优选为1重量份以上、3.0重量份以下或者1.5重量份以上、2.5重量份以下。在所述担载量为0.2重量份以上的情况下,尤其不会使催化剂的耐久性下降,且活性提高的效果也大。另外,在所述担载量为5.0重量份以下的情况下,形成特别适当的固溶体,同样,耐久性的下降也难以产生。

[0092] 如上所述,通过将Ce以外的稀土类元素、特别优选为镧及钇与Ce组合使用,可提高催化剂的活性及耐久性。这些组合、特别优选为Ce与La及Y的组合提高催化剂的活性、耐久性的原因之一认为是其固溶体形成的帮助。作为其机制,考虑到抑制由烧结(sintering)所引起的金属表面积的减少、以及抑制碳析出等。

[0093] 所述固溶体的形成可通过X射线衍射测定(XRD测定)来确认,例如在Ce与La及Y之间形成的固溶体在X射线衍射测定中,在 $2\theta = 27^\circ \sim 29.5^\circ$ 处具有由固溶体而来的峰。

[0094] 本发明的一方式中,本发明的水蒸气重整催化剂实质上不包含碱土类金属,或者碱土类金属的含量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为小于0.1重量份。通过将所述含量设为小于0.1重量份,可防止阻碍Ce与其他稀土类元素之间的固溶体形成,或防止由此引起耐久性下降等。

[0095] 本发明的催化剂中的催化剂活性金属包含Rh及Pt。优选为所述活性金属包含Rh及Pt,例如所述活性金属为包含Rh及Pt的合金。

[0096] 本发明的重整用催化剂中的Rh的担载量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.1重量份~0.3重量份,优选为0.1重量份以上且小于0.3重量份。若Rh担载量小于0.1重量份,则活性下降,若其超过0.3重量份,则显示出催化剂活性饱和的倾向,因此不具有与催化剂制造成本的上升相符的优点。例如,就转化率上升与成本降低的观点而言,Rh可担载相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.1重量份~0.2重量份、例如0.1重量份~0.15重量份的量。

[0097] 本发明的重整用催化剂中的Pt的担载量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.01重量份~0.3重量份,优选为0.01重量份以上且小于0.3重量份。若Pt担载量小于0.01重量份,则容易产生氨,若超过0.3重量份,则伴有活性的下降、由硫成分的吸附所引起的耐久性下降等副作用。另外,Pt的增量会使催化剂制造成本上升,并不优选。

[0098] 另外,本发明中还发现,即便重整催化剂中的Pt的担载量小,也可防止氨的产生,且在所述小的Pt担载量中的一定范围内,存在催化剂的活性反而上升的倾向。因此,本发明的一方式中,所述的Pt担载量例如可为0.01重量份以上且小于0.2重量份、或者0.02重量份以上且小于0.15重量份、或者0.03重量份以上且小于0.1重量份。

[0099] 本发明的水蒸气重整催化剂中的所述活性金属的合计含量相对于所述 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为合计0.11重量份~0.6重量份。优选为所述活性金属的合计

含量相对于所述 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.11重量份以上且小于0.30重量份,例如为0.11重量份以上且小于0.25重量份。在活性金属的合计含量过低的情况下,不仅存在活性下降的倾向,而且为了使微量的金属均匀分散而制造稳定性容易下降。若活性金属的合计含量超过0.6重量份,则由于Pt或Rh为高价,故而催化剂制造成本上升,在氢制造系统的广泛普及中容易成为障碍。

[0100] 另外,为了获得高转化率,优选为在活性金属中,以活性金属的总重量作为基准,以40重量%以上、95重量%以下的组成,更优选为65重量%以上、90重量%以下的组成来担载Rh。

[0101] 此外,本发明的重整催化剂的活性金属中,只要不损及本发明的效果,则也可包含Rh与Pt以外的金属。所述金属可列举铂族元素、过渡金属元素等,例如可例示Ru、Co(钴)等。

[0102] 然而,在活性金属中包含Rh及Pt以外的金属的情况下,存在伴有碳析出或氨产生等副作用的顾虑,因此其量优选为少量,优选为小于活性金属总重量的10重量份,更优选为小于5重量份,特别优选为小于1重量份,例如优选为活性金属中实质上不包含Rh及Pt以外的金属。

[0103] 另外,本发明的一优选实施方式中,本发明的水蒸气重整催化剂就防止碳析出增加或催化剂活性劣化的观点而言,活性金属实质上不包含Ni,或者活性金属中所含的Ni的量相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为小于1重量份,优选为小于0.5重量份,更优选为且小于0.2重量份,特别优选为小于0.1重量份。

[0104] 另外,本发明的进一步实施例中,在利用一氧化碳脉冲吸附法来测定的情况下,所述水蒸气重整催化剂可具有35%以上的金属分散度,优选为具有40%以上、更优选为具有45%以上或50%以上的金属分散度。

[0105] 本发明中的所述水蒸气重整催化剂例如可利用以下的方法来制造。此外,此处,作为所述水蒸气重整催化剂的制造方法的代表例,虽对活性辅助材料为Ce、La及Y的组合的情况进行说明,但在其他的情况,例如仅使用Ce来作为活性辅助材料的情况、或将Ce与La或Y的任一者组合使用的情况等,也同样可制造本发明的水蒸气重整催化剂。

[0106] 所述重整用催化剂是通过在 α -氧化铝载体上担载Ce、La及Y来修饰后,使该氧化铝修饰载体上担载Rh及Pt而获得。担载于 α -氧化铝上的方法例如可采用通常的含浸法、孔隙填充(Pore-filling)法等。担载可为逐次或者同时的任一种。此处所谓孔隙填充(pore-filling)法是预先测定载体的孔隙体积,通过含浸与其相同的容积程度的金属盐溶液来担载金属的方法。

[0107] 将Ce、La及Y担载于 α -氧化铝上时的含浸法或者孔隙填充法中,可使用使Ce、La及Y溶解于水、乙醇或丙酮中的溶液。此处,Ce、La及Y分别可以例如化合物的形态来使用,Ce、La及Y的化合物可使用各自的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、乙酰乙酸盐等。

[0108] 使Ce、La及Y担载于 α -氧化铝载体上后进行干燥。干燥步骤中,可应用加热干燥或真空干燥。作为一例,可列举在空气环境下、或者氮或氩等惰性气体环境下,以温度100℃以上、干燥时间2小时以上进行干燥的方法。

[0109] 所述干燥步骤后,所述载体可提供至煅烧步骤。煅烧步骤中,优选为将担载有Ce、La及Y的 α -氧化铝载体在600℃以上的温度下进行煅烧。若煅烧的温度为600℃以上,则可在氧化铝上充分地固定Ce、La及Y。煅烧的环境优选为空气环境,对于空气流量并无特别限制。

为了在氧化铝上充分地固定Ce、La及Y,煅烧时间优选为2小时以上。

[0110] 通过在以所述方式获得的 α -氧化铝修饰载体上担载Rh及Pt作为活性金属,进行干燥,视需要实施还原处理或金属固定化处理或者煅烧,可获得重整用催化剂。

[0111] 活性金属的担载方法例如可采用通常的含浸法、孔隙填充法等。将活性金属担载于氧化铝修饰载体上时的含浸法或者孔隙填充法中,可使用使活性金属的化合物溶解于水、乙醇或丙酮的溶媒中的溶液。活性金属的化合物可使用各自的氯化物、硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、乙酰乙酸盐等。担载次数可为1次,也可为2次以上。担载活性金属后,可将担载有活性金属的载体提供至干燥步骤。该干燥步骤中,可应用加热干燥或真空干燥。作为一例,可列举在空气环境下、或者氮或氩等惰性气体环境下,以温度100℃以上干燥2小时以上的方法。还原处理方法例如可列举氢气环境下的气相还原或液相还原。作为煅烧方法,若为400℃以上、800℃以下,则可充分地固定于载体上。煅烧时间优选为2小时以上。

[0112] 因此,本发明的一方式中,本发明涉及一种制造所述水蒸气重整催化剂的方法,其包括以下:

[0113] (a) 对 α -氧化铝载体,利用包含相对于该 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为1重量份~10重量份的Ce的活性辅助材料来修饰,优选为含浸该活性辅助材料来修饰;以及

[0114] (b) 在所获得的修饰载体上担载催化剂活性金属,所述催化剂活性金属包含:相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.1重量份~0.3重量份的Rh、以及相对于 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.01重量份~0.3重量份的Pt。

[0115] 本发明的进而一方式中,本发明涉及所述的制造方法,其中所述活性辅助材料更含有相对于所述 α -氧化铝载体100重量份且以金属换算为0.60重量份~15重量份的Ce以外的稀土类元素。

[0116] 可使用本发明的催化剂,对含烃气体进行重整来制造氢气。具体而言,可通过在含有所述重整用催化剂的水蒸气重整器中,使所述重整用催化剂与含烃气体及蒸汽接触,来制造氢气(典型而言为包含氢及一氧化碳的重整气体)。此处,本发明的催化剂由于如上所述具有长时间的耐久性,故而在本发明中,在所述重整用催化剂的存在下,在水蒸气重整器(包含该重整器的水蒸气重整反应装置)中累积1年以上(以小时换算为约9,000小时以上)、优选为累积10年以上(以小时换算为约90,000小时以上),不交换催化剂而使含有烃气体的氢制造用原料与蒸汽进行反应,可获得包含一氧化碳及氢的重整气体。

[0117] 此处所谓“累积1年以上”的语句,是指将水蒸气重整器(或者包含该重整器的水蒸气重整反应装置)运转期间的时间累积而累计的期限为1年以上。

[0118] 另外,所述的水蒸气重整器例如可使用流通式固定床反应器、流动床反应器等。反应器的形状可适当选择,例如使用圆筒状、平板状者。

[0119] 关于使用本发明的水蒸气重整催化剂的含烃气体的水蒸气重整处理,成为原料的含烃气体例如可使用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、石脑油等低级烃,进而除了这些以外,也可使用所谓的页岩气(shale gas)。另外,煤油等也可气化而使用,特别优选为使用甲烷来作为所述含烃气体。另外,在使用本发明的催化剂的情况下,氨的产生得到抑制,因此所述含烃气体也可含有氮。作为原料的所述含烃气体中的氮的含量以所述含烃气体总量为基准,可为0.5%~30%,优选为小于20%,更优选为小于10%,特别优选为小于5%。

[0120] 关于使用水蒸气重整催化剂的含烃气体的水蒸气重整处理,在成为原料的含烃气

体中,多数情况下包含硫醇等硫化合物。这些硫化合物会使水蒸气重整催化剂中毒,因此在本发明中,在使用所述重整催化剂进行水蒸气重整处理之前进行脱硫。该脱硫的方法通常有氢化脱硫、利用沸石等的常温脱硫、使用Cu-Zn系或Cu-Zn-Al系脱硫剂的超高次脱硫等方式。氢化脱硫方式中可脱硫至0.1ppm左右,常温脱硫中可脱硫至数ppb左右,或超高次脱硫方式中可脱硫至0.1ppb水平。在本发明的水蒸气重整的情况下,可根据原料气体的硫浓度等特性来选择使用哪一种脱硫方式,但特别优选为常温脱硫或超高次脱硫方式。常温脱硫用脱硫剂除了所述专利文献5中记载的银-沸石系吸附剂以外,还可列举铜-沸石系吸附剂(例如科莱恩(Clariant)催化剂股份有限公司制造,海普根(HyProGen)(注册商标)GS-23)、包含氧化铜与氧化锰的复合氧化物的吸附剂(例如科莱恩(Clariant)催化剂股份有限公司制造,海普根(HyProGen)(注册商标)GS-6)等。所述各方式中,常温脱硫方式或超高次脱硫方式的脱硫性能高,另外,通过近年来的改良而具有10年左右的长期脱硫性能,对于本发明的水蒸气重整催化剂而言,在防止由硫引起的劣化、实现催化剂的长寿命化的方面最佳。因此,本发明的一实施方式中,成为原料的含烃气体通过适当的脱硫处理而脱硫,更优选为利用常温脱硫或超高次脱硫法而脱硫。以所述方式来脱硫的含烃气体中的硫浓度优选为小于0.1ppm,更优选为小于10ppb,尤其优选为小于1ppb,特别优选为小于0.1ppb,或者是无法检测的水平。

[0121] 如上所述,含烃气体的脱硫方法以及其中使用脱硫剂或脱硫器已为本领域技术人员所熟知,本发明中也可使用它们。例如,含烃气体的脱硫可在水蒸气重整器的前段放置脱硫器来进行。该情况下,从燃料箱等中通过供给流路来供给的烃类直接或者视需要进行加热、气化,而导入至用以去除硫成分的脱硫器、优选为常温脱硫器或超高次脱硫器中。在使用常温脱硫器或超高次脱硫器的情况下,可利用脱硫器内的沸石系脱硫剂或者Cu-Zn系脱硫剂(或者Cu-Zn-Al系脱硫剂)来获得高精度地脱硫的含烃气体,可将其用于使用所述催化剂的水蒸气重整。例如,将所述高精度地脱硫的含烃气体,导入至与其后段连接的填充有所述催化剂的水蒸气重整器中来进行水蒸气重整处理。

[0122] 水蒸气重整处理中,反应温度可为 $500^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$,优选为 $550^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$,其反应压力可为 $1\text{kg}/\text{cm}^2\sim 40\text{kg}/\text{cm}^2$,优选为 $5\text{kg}/\text{cm}^2\sim 30\text{kg}/\text{cm}^2$ 。另外,以固定床方式来进行反应的情况下的气时空速(Gas Hourly Space Velocity,GHSV)优选为 $500\text{hr}^{-1}\sim 20000\text{hr}^{-1}$,更优选为 $1000\text{hr}^{-1}\sim 15000\text{hr}^{-1}$ 。

[0123] 关于对于含烃气体的蒸汽使用比例,以蒸汽/碳比(S/C)来表述,相对于所述含烃气体中的碳(甲烷换算)每1摩尔,水蒸气可为0.5摩尔 $\sim$ 5摩尔,优选为1摩尔 $\sim$ 3摩尔,尤其优选为2摩尔 $\sim$ 2.7摩尔。

[0124] 所述氢制造方法特别适合用于制造用以供给至燃料电池中的氢,但并不限于此,也适合作为水性气体而用作多种化学反应原料,另外还适合用作氢还原反应等的原料气体。

[0125] 实施例

[0126] 以下,通过实施例来对本发明进行具体说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0127] [实施例1]

[0128] 将作为修饰剂的Ce及La、Y的各自的硝酸盐制成水溶液而含浸于 α -氧化铝中。此

时,以相对于 α -氧化铝100重量份,Ce及La、Y分别换算为金属的重量而成为5.0重量份、3.0重量份及1.5重量份的担载量的方式,将硝酸盐溶解于水溶液中而含浸。继而,在100℃、2小时的干燥后,通过600℃、2小时的煅烧而获得修饰载体。在该修饰载体中,以相对于 α -氧化铝载体100重量份,Rh及Pt分别以金属换算而成为0.15重量份及0.20重量份的担载量的方式,含浸硝酸Rh及二硝基二胺铂,在100℃下干燥2小时后,在空气环境下进行600℃、2小时的煅烧而获得重整催化剂。计算以所述方式获得的重整催化剂中的相对于 α -氧化铝载体100重量份而言的Ce及La、Y的担载量(重量份)、作为活性金属的Rh与Pt的各自的担载量、以及Rh与Pt的合计担载量(重量份)、活性金属中的Rh组成(重量份),示于表1中。

[0129] 另外,转化率是以氢生成量(摩尔数)/投入量(甲烷CH₄的摩尔数)来计算。另外,重量份的计算是以金属量为基础来计算。

[0130] [实施例2]

[0131] 除了在实施例1中,以相对于 α -氧化铝100重量份,Rh担载量以金属换算而成为0.15重量份以及Pt担载量成为0.05重量份的方式,来含浸硝酸Rh及二硝基二胺铂以外,以与实施例1相同的方式,获得重整催化剂。将此时的相对于 α -氧化铝载体100重量份而言的担载重量份等示于表2中。

[0132] [实施例3~实施例8]

[0133] 以相对于 α -氧化铝100重量份且以金属换算,Ce及La、Y、Rh、Pt的各自的担载重量份成为表2的实施例3~实施例8的的方式,利用与实施例1相同的方法获得重整催化剂。

[0134] [比较例1]

[0135] 除了在实施例1中,不担载Ce,而是以相对于 α -氧化铝100重量份且以金属换算,La的担载量成为3.0重量份,Y的担载量成为2.0重量份的方式来含浸以外,以与实施例1相同的方式,获得比较例1的重整催化剂。

[0136] [比较例2]

[0137] 除了在实施例1中,不担载Ce、La、Y,另外,不担载Pt,而是将Rh的担载量设为相对于 α -氧化铝100重量份且以金属换算为0.2重量份以外,以与实施例1相同的方式,获得比较例2的重整催化剂。

[0138] [比较例3]

[0139] 除了在比较例2中,将Rh的担载量设为相对于 α -氧化铝100重量份且以金属换算为0.1重量份以外,以与比较例2相同的方式,获得比较例3的重整催化剂。

[0140] [比较例4]

[0141] 除了在比较例2中,将Rh的担载量设为相对于 α -氧化铝100重量份且以金属换算为0.08重量份,且将Pt的担载量设为0.12重量份以外,以与比较例2相同的方式,获得比较例4的重整催化剂。

[0142] [比较例5]

[0143] 除了在比较例2中,将Rh的担载量设为相对于 α -氧化铝100重量份且以金属换算为0.15重量份,且将Pt的担载量设为0.25重量份以外,以与比较例2相同的方式,获得比较例5的重整催化剂。

[0144] [实施例9] 重整反应试验

[0145] 使用所述实施例1~实施例8的催化剂样品、比较例1~比较例5的催化剂样品来进

行重整反应试验。将既定量的催化剂填充于固定型反应器中后,导入利用超高次脱硫装置而脱硫的原料气体(纯度为99.9%的甲烷CH₄),调整压力·温度·气时空速的各条件。在各试验的反应后,利用气相色谱法来测定作为产物的氢的量、残留的甲烷量、氨生成量,求出甲烷的转化率、氨的浓度。该水蒸气重整反应试验条件如表1的试验条件1所述。将该试验结果示于表2中。该表2中,N.D.表示未侦测。

[0146] [表1]

[0147] [表1] 试验条件

[0148]

	试验条件 1	试验条件 2	备注
目的	催化剂成分与转化率的相关评价	耐久性评价	
原料气体	市售甲烷气体(甲烷纯度为 99.9%以上) (硫化化合物含量小于 1 ppb)	超高次脱硫后的 LP 气体(硫化化合物含量小于 1 ppb)	
S/V	10,000 h ⁻¹	10,000 h ⁻¹	空速
S/C 比	2.5	2.5	水蒸气摩尔数/甲烷摩尔数
催化剂量	10 cc	3 cc	
反应温度(催化剂容器管壁温度)	550℃	670℃	

[0149] [表2]

[0150] [表2]

[0151]

例	载体修饰元素 (重量份)			活性金属(重量份)			活性金属中的 Rh 组成 比率(%)	转化率 (%)	金属分散度 (%)	氨生成浓度 PPM
	Ce	La		Rh	Pt	合计				
实施例 1	5.0	3.0	1.5	0.15	0.2	0.35	43	51.2	47.3	N.D.
实施例 2	5.0	3.0	1.5	0.15	0.05	0.20	75	53.0	54.6	N.D.
实施例 3	5.0	3.0	1.5	0.20	0.02	0.22	91	52.4	54.8	N.D.
实施例 4	1.5	3.0	1.5	0.15	0.20	0.35	43	50.3	-	N.D.
实施例 5	3.0	3.0	1.5	0.15	0.20	0.35	43	49.6	-	N.D.
实施例 6	5.0	3.0	1.5	0.30	0.30	0.60	50	52.0	43.2	N.D.
实施例 7	4.0			0.10	0.15	0.25	40	45.2	41.9	N.D.
实施例 8	4.0			0.15	0.20	0.35	43	46.3	45.6	N.D.
比较例 1		3.0	2.0	0.15	0.20	0.35	43	42.9	-	N.D.
比较例 2				0.20	0	0.20	100	-	-	12
比较例 3				0.10	0	0.10	100	-	-	7
比较例 4				0.08	0.12	0.20	40	33.0	31.5	N.D.
比较例 5				0.15	0.25	0.40	38	38.0	23.2	N.D.

[0152] 表2中也示出利用一氧化碳脉冲吸附法来求出的金属分散度。金属分散度的测定是利用如下方法来进行。另外,金属分散度的值是通过[CO吸附量(摩尔数)/活性金属量(摩尔数)](%)的计算来算出。一氧化碳气体仅吸附于金属上,由此,分散度被认为是表示活性金属中露出于表面的金属的比例的尺度。

[0153] 一氧化碳脉冲吸附法:利用一氧化碳化学吸附于贵金属上的特性,以测定贵金属的活性表面积的方法,以脉冲的形式导入一氧化碳来测定吸附量。测定前将贵金属进行氢还原,使用导热率检测器(Thermal Conductivity Detector,TCD),对样品出口侧的气体浓度变化进行测定积分来测定吸附量。

[0154] 1) 根据该表2可知以下。未担载Pt的比较例2、比较例3均产生氨。与此相对,担载有Pt的实施例全部未确认到氨产生,如实施例3中所示,即便担载微少的0.02重量份的Pt,也可防止氨产生。

[0155] 2) 关于Ce及La、Y担载量相等的实施例1~实施例3、实施例6,若将Pt比率(Pt担载量/总活性金属量)与转化率进行制图,则成为如图1所示。由此确认到随着Pt添加量减少而转化率增加2%~3%左右的倾向。推测其原因之一为:随着Pt添加量减少,反应活性高于Pt的Rh金属大量出现于活性金属粒子的表面,由此提高活性。

[0156] 3) 若从Rh担载量对转化率带来的效果来看,虽然资料稍显零散,但可知,随着Rh担载量增加,转化率急剧上升,担载量在0.10%附近接近饱和,且在0.3%~0.4%附近大致饱和(图2)。

[0157] 4) 若将担载有Ce(实施例1)与无Ce(比较例1)进行比较,则相对于有Ce修饰的情况下的转化率为51.2%而言,无Ce修饰的比较例1的转化率大幅度下降至42.9%。由此可知,Ce的修饰使转化率大幅提高。

[0158] 5) 若对Ce担载量与转化率的关系进行调查,则显示出如下倾向:从Ce担载量为1%附近起,转化率剧增,且在5重量份左右的Ce担载量下,转化率饱和(图3)。因此,Ce担载量优选为1重量份~10重量份,特别优选为2重量份~6重量份。若小于1重量份,则活性增加效果小,另外若为10重量份以上,则由Ce带来的耐久性下降的风险变大,且由于Ce也比氧化铝高价故而成本上升变大。

[0159] 6) 若相对于活性金属的分散度而将转化率进行制图(图4),则整体的倾向为金属分散度越高,转化率变得越高。作为提高该转化率的主要因素,Ce修饰的效果极大。另外,即便除了Ce以外还添加La、Y,金属分散也多少有所增加(实施例1与实施例8的比较)。与由La、Y修饰所带来的分散度增加相比,由La、Y修饰所带来的转化率的增加大,推测具有分散度以外的帮助(图4)。

[0160] 7) 根据图4的结果,认为在 α -氧化铝载体上担载Rh来作为活性金属的水蒸气重整催化剂的活性的主要要因为Rh合金的分散度,为了获得实用的转化率,认为该分散度优选为至少为35%以上,更优选为40%以上,特别优选为50%以上。为了获得所述的高分散度,从原理上而言,利用Ce的修饰称不上必需,但若考虑到碳析出等综合的性能方面,则优选为利用Ce来修饰 α -氧化铝载体。

[0161] [实施例10]长时间的耐久性评价

[0162] 对于实施例1与实施例2的催化剂样品,根据表1的试验条件2来进行长时间的耐久性评价。将其结果示于表3中。另外,将其结果图示于图5中。为了对10年间的耐久性进行推定评价,而以10,000h⁻¹来进行反应条件之一S.V.(气体流量速度;空速)。认为这与一般的反应条件(例如1,000h⁻¹)相比而言具有10倍左右的加速倍率。

[0163] 根据该表3、图5可知以下。

[0164] 1) 实施例1从初始至1000小时左右,转化率稍有下降,但在此之后活性非常稳定,

即便经过5000小时~10000小时,也维持70%的活性。实施例2也显示出同样的活性维持率直至5000小时,因此可知具有与实施例1相同的耐久性。

[0165] 2) 不包含La及Y的实施例8在2215小时之时,活性下降至83.1%,与此相对,包含La及Y的实施例2在约3400小时之时,也维持超过其的84.1%的活性。由此可知,La、Y提高活性维持率,即提高长期耐久性(表3)。

[0166] 3) 若延长图5的制图,则实施例1、实施例2均在1万小时的反应后,也与初始相比显示出70%以上的高活性的维持。如上所述,本耐久性测试的加速倍率被预计为10倍左右,因此推定为保持10年(约90,000小时)以上的高耐久性。

[0167] 4) 进而,若以目视来对经过耐久性测试6000小时的实施例1、实施例2的样品进行观察,则催化剂表面的颜色为多少有所变色的程度,仍然充分地残留白度。即便以显微镜100倍进行观察,也仅确认到少许的碳析出,但未确认到大的析出碳,观察到充分维持活性的状况,若将加速倍率过程为10倍,则在通过碳析出的评价的方面,也推定为具有5年以上、接近10年的耐久性。

[0168] [表3]

[0169] [表3]

[0170]

样品: 实施例 1			样品: 实施例 2			样品: 实施例 8		
时间 (h)	转化率 (%)	活性维持率 (%)	时间 (h)	转化率 (%)	活性维持率 (%)	时间 (h)	转化率 (%)	活性维持率 (%)
0	43.3	100	0	42.1	100	0	39	100
1027	37.1	86	1439	36.9	87.6	2215	32.4	83.1
3547	35.6	82	3387	35.4	84.1	-	-	-
6068	34.8	80.4	5656	33.9	80.5	-	-	-
10034	31.4	72.5	-	-	-	-	-	-

[0171] [实施例11]X射线衍射测定

[0172] 为了对实施例10中所示的La及Y的效果的机制进行考察,而进行实施例1与实施例7的催化剂样品的X射线衍射测定。X射线衍射测定是使用帕纳科(PANalytical)公司制造的X射线衍射装置来进行。将样品填充于玻璃制试样槽中,使用Cu-K α (1.5406Å)作为X射线源,利用2 θ - θ 反射法来测定。另外,也制成在 α -氧化铝载体上仅担载有La或Y的样品(分别作为样品比较例6、及比较例7),同时进行测定(表4、图6)。实施例1(Ce及La、Y)的峰位置虽与实施例7(Ce)的峰位置不同,但两者的半值宽大致相等,因此Ce及La、Y的三成分并非分别以不同的结晶形态所存在(半值宽增加),实施例1的样品被理解为形成一个固溶体者。由此,关于所述(实施例1)的La及Y的效果(耐久性提高、活性提高),认为由固溶体形成所引起的效果大。

[0173] [表4]

[0174] [表4]

[0175]

样品	担载金属	固溶体峰位置 ($^{\circ}2\theta$)	峰半值宽
实施例 1	Rh、Pt、Ce、La、Y	28.3	1.23 $^{\circ}$
实施例 7	Rh、Pt、Ce	28.5	1.27 $^{\circ}$
比较例 6	La (8.5%)	27.7	1.15 $^{\circ}$ (2 峰)
比较例 7	Y (8%)	29.2	0.77 $^{\circ}$

图1 转化率与 Pt 比率

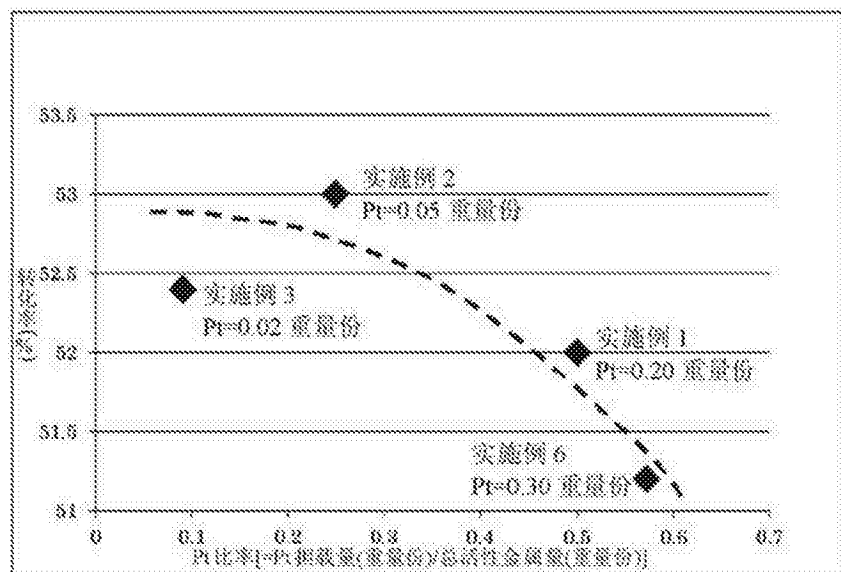


图1

图2 转化率与 Rh 担载量(重量份)

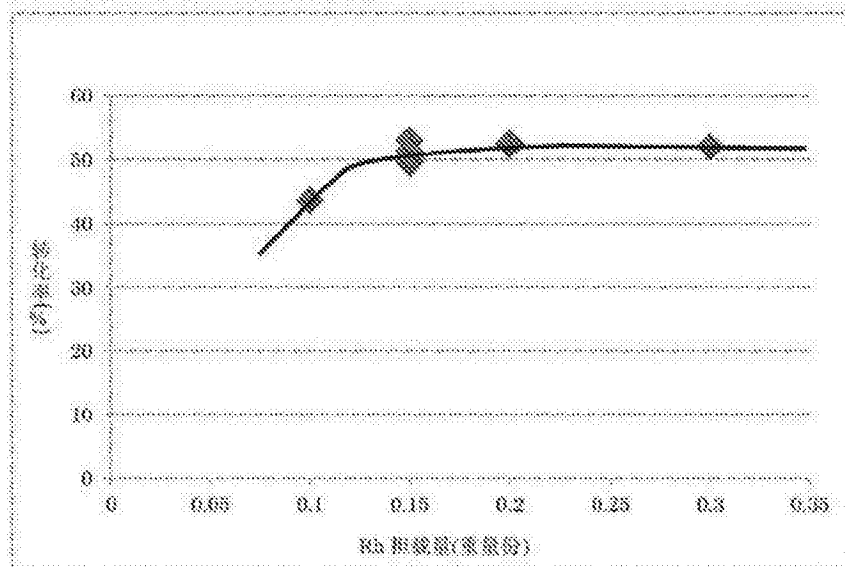


图2

图3 转化率与Ce负载量(重量份)

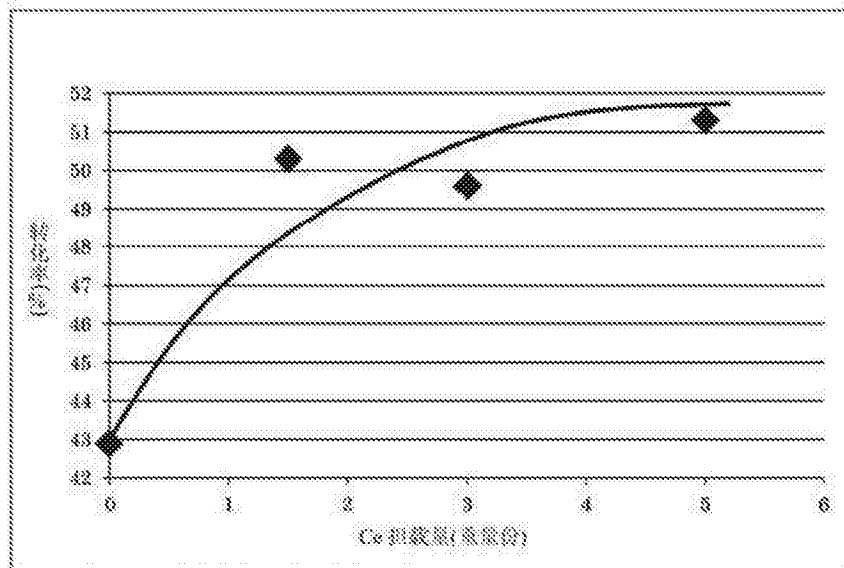


图3

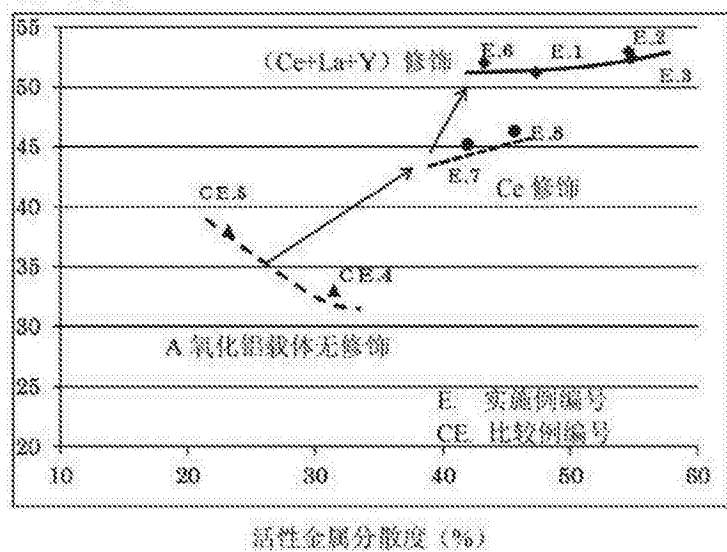
图4 分散度与转化率
转化率(%)

图4

图5 耐久性评价结果

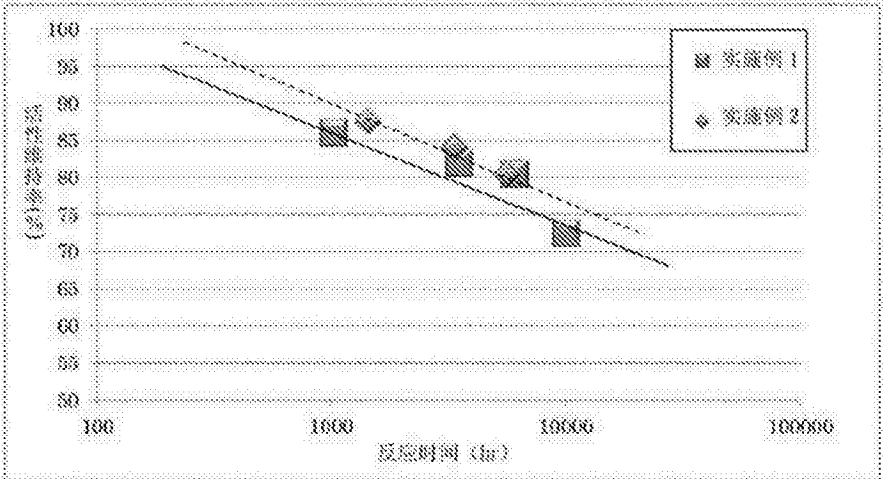


图5

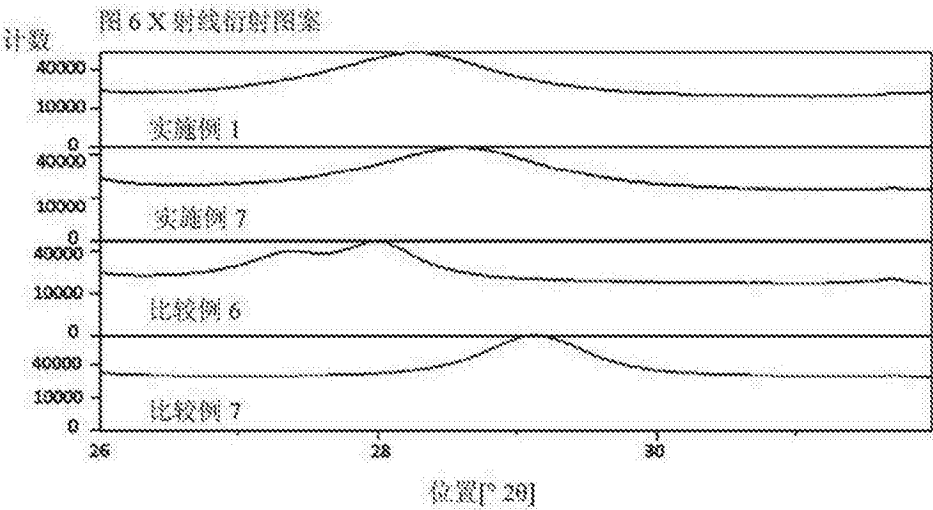


图6