

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/139936 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/63 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001112
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 2 日(02.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-041300 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015) JP
特願 2016-033101 2016 年 2 月 24 日(24.02.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 山崎 清(YAMAZAKI, Kiyoshi); 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 瀬戸 博邦(SETO, Hirokuni); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 金 順姫(KIN, Junhi); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦 2 丁目 1 3 番 1 9 号 瀧定ビル 6 階 Aichi (JP).

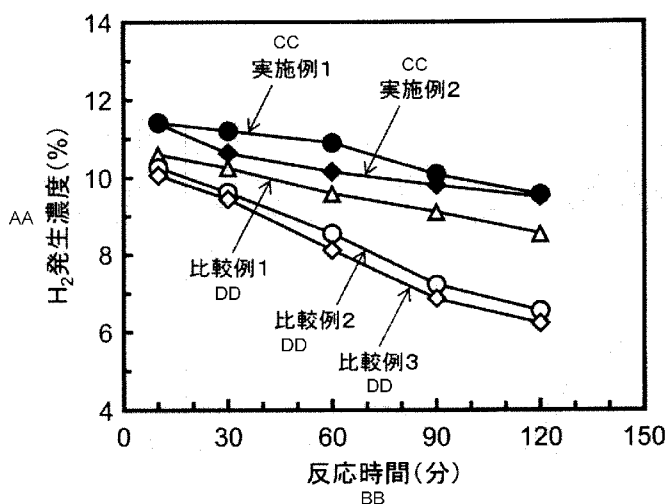
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: STEAM REFORMING CATALYST, STEAM REFORMING PROCESS USING SAME, AND STEAM REFORMING REACTOR

(54) 発明の名称: 水蒸気改質触媒、それを用いた水蒸気改質方法、及び水蒸気改質反応装置



AA Concentration of generated H₂ (%)
BB Reaction time (minute)
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: A steam reforming catalyst for reforming a fuel that is formed from hydrocarbons by means of steam is provided with: a composite oxide carrier which contains alumina, ceria, zirconia and a rare earth oxide other than ceria; and at least one first metal element that is supported by the composite oxide carrier and is selected from the group consisting of platinum group metals. The aluminum composition in the surface of the composite oxide carrier is 1.5 times or more the aluminum composition of the whole composite oxide carrier.

(57) 要約: 炭化水素類からなる燃料を水蒸気により改質するための水蒸気改質触媒は、アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物と、を含有する複合酸化物担体と、該複合酸化物担体に担持された白金族金属からなる群から選択される少なくとも 1 種の第一の金属元素とを備えている。前記複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成が、前記複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成の 1.5 倍以上である。

明 細 書

発明の名称：

水蒸気改質触媒、それを用いた水蒸気改質方法、及び水蒸気改質反応装置
関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2015年3月3日に出願された日本特許出願番号2015-41300号および2016年2月24日に出願された日本特許出願番号2016-033101号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、水蒸気改質触媒、それを用いた水蒸気改質方法、及び水蒸気改質反応装置に関し、より詳しくは、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により改質する方法、それに用いる触媒、及びその触媒を備える水蒸気改質反応装置に関するものである。

背景技術

[0003] 自動車等からの二酸化炭素の排出量の削減が求められる中、バイオマスから得られるエタノールがカーボンニュートラル、特にCO₂ニュートラルな燃料として注目されている。しかしながら、エタノールは発熱量が小さく、自動車等の内燃機関の燃料として利用するには、その一部又は全部を水素や一酸化炭素等に改質して使用することが望ましい。

[0004] 一方、自動車等の内燃機関において、水蒸気改質反応により燃料の一部又は全部から水素や一酸化炭素を生成させ、これらを内燃機関に供給することによって熱効率や内燃機関の始動性を向上させるという技術が知られている。このような水蒸気改質反応は通常、吸熱反応であるため、内燃機関からの排熱を利用して水蒸気改質反応を行なうことによって熱効率を向上させることが可能となる。

[0005] エタノール等の炭化水素類からなる燃料を水蒸気により改質するための触媒としては、特開2007-703号公報（特許文献1）には、燃料電池用の炭化水素系の原燃料を燃料ガスに改質する改質触媒であって、水酸化物を

前駆体としてなるRu、Rh、Niのうちの少なくとも1種からなる活性成分が高分散で Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 Nd_2O_3 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 等のうち1種類以上からなる担体に担持されてなる改質触媒が開示されている。しかしながら、特許文献1に開示されている改質触媒は、水蒸気と炭素とのモル比(S/C)が低い条件においてコーキングの抑制が十分なものではなかった。

[0006] また、特開2010-207782号公報(特許文献1)には、セリアとアルミナとがともにnmスケールで分散された複合酸化物を含む担体と、該担体に担持された長周期型周期表の8族~10族に属する少なくとも1種の金属元素とを含有する水蒸気改質触媒が開示されている。同公報の記載によれば、酸素ガスが存在しない環境や水蒸気と炭素とのモル比(S/C)が低い条件においてもコーキングが起こりにくく、酸素含有炭化水素を水蒸気により効率的に改質して水素を生成させることが可能となっている。しかしながら、近年は、水蒸気改質触媒に対する要求特性が益々高まっており、酸素ガスが存在しない環境や水蒸気と炭素とのモル比(S/C)が低い条件、更には時間的又は場所的にS/Cの変動があり部分的にS/Cが低くなるような条件においても、コーキングが十分に起こりにくく、高温下に曝されても高い活性を保持し、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により効率的に改質することが可能な水蒸気改質触媒が求められるようになってきた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2007-703号公報

特許文献2：特開2010-207782号公報

発明の概要

[0008] 本開示は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、酸素ガスが存在しない環境や水蒸気と炭素とのモル比(S/C)が低い条件においてもコーキングが十分に起こりにくく、高温下に曝されても高い活性を保持し、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により効率的に改質することが可能

な水蒸気改質触媒、それを用いた炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質方法及び水蒸気改質反応装置を提供することを目的とする。

[0009] 本開示の第一の態様において、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により改質するための水蒸気改質触媒は、アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物と、を含有する複合酸化物担体と、該複合酸化物担体に担持された白金族金属からなる群から選択される少なくとも1種の第一の金属元素とを備えている。前記複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成が、前記複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成の1.5倍以上である。

[0010] 本開示の第二の態様において、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質方法は、水蒸気の存在下で、炭化水素類からなる燃料を第一の態様の水蒸気改質触媒に接触させることを有する。

[0011] 本開示の第三の態様において、水蒸気改質反応装置は、第一の態様の水蒸気改質触媒を備える。

[0012] 本開示の第一から第三の態様によれば、酸素ガスが存在しない環境や水蒸気と炭素とのモル比（S／C）が低い条件においてもコーキングが起こりにくく、高温下に曝されても高い活性を保持し、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により効率的に改質して水素を生成させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0013] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。その図面は、
[図1A]図1Aは、実施例1～2及び比較例1～3で得られたモノリス触媒についての炭化水素類からなる燃料（E20燃料）の水蒸気改質反応活性を示すグラフであり、

[図1B]図1Bは、実施例1、3～5及び比較例1で得られたモノリス触媒についての炭化水素類からなる燃料（E20燃料）の水蒸気改質反応活性を示すグラフであり、

[図1C]図1Cは、実施例6～10及び比較例1で得られたモノリス触媒についての炭化水素類からなる燃料（E20燃料）の水蒸気改質反応活性を示す

グラフであり、

[図2A]図2 Aは、初期状態の実施例1～2及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の H_2 -TPRスペクトル（出ガス中の H_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）であり、

[図2B]図2 Bは、初期状態の実施例3～4及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の H_2 -TPRスペクトル（出ガス中の H_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）であり、

[図2C]図2 Cは、初期状態の実施例6～8及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の H_2 -TPRスペクトル（出ガス中の H_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）であり、

[図2D]図2 Dは、初期状態の比較例1～3で得られた水蒸気改質触媒の H_2 -TPRスペクトル（出ガス中の H_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）であり、

[図3A]図3 Aは、初期状態の実施例1～2及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）であり、

[図3B]図3 Bは、初期状態の実施例3～5及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）であり、

[図3C]図3 Cは、初期状態の実施例6～8及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）であり、

[図3D]図3 Dは、初期状態の実施例9～10及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）であり、

[図3E]図3 Eは、初期状態の比較例1～3で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）である。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、アルミナ、セリア及びジルコニアと、酸化プラセオジム等のセリア以外の希土類酸化物と、を含有する複合酸化物担体と、該複合酸化物担体に担持された白金族金属からなる群から選択される少なくとも1種の第一の金属元素とを備えており、前記複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成（a t %）を前記担体全体のアルミニウムの組成に対して特定比率以上の高濃度のものとすることによって、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応において高い触媒活性を示し、コーキングが十分に起こりにくく、高温下に曝されても高い活性を保持する水蒸気改質触媒が得られるようになることを見出し、本開示を完成するに至った。
- [0015] 本開示の第一の態様において、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により改質するための水蒸気改質触媒は、アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物と、を含有する複合酸化物担体と、該複合酸化物担体に担持された白金族金属からなる群から選択される少なくとも1種の第一の金属元素とを備えている。前記複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成が、前記複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成の1.5倍以上である。
- [0016] 代案として、前記複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成は、X線光電子分光測定により提供され、前記複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成および前記複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成は、a t %にて規定されてもよい。
- [0017] 代案として、前記セリア以外の希土類酸化物が、酸化プラセオジム、酸化ネオジム、酸化サマリウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、及び酸化イッテルビウムからなる群から選択される少なくとも1種であってもよい。
- [0018] 代案として、前記セリア以外の希土類酸化物が、酸化プラセオジム、酸化テルビウム、及び酸化イッテルビウムのうちの少なくとも1種であってもよい。
- [0019] 代案として、前記複合酸化物担体中のセリアの含有量が50～95質量%

であってもよい。

[0020] 代案として、前記複合酸化物担体中のセリアと、ジルコニア及びセリア以外の希土類酸化物のうちの少なくとも1種とが、少なくとも一部が互いに固溶した固溶体を形成していてもよい。

[0021] 代案として、前記複合酸化物担体中のセリアと、ジルコニア、酸化プラセオジム、酸化テルビウム、及び酸化イットルビウムのうちの少なくとも1種とが、少なくとも一部が互いに固溶した固溶体を形成していてもよい。

[0022] 代案として、前記第一の金属元素がロジウムであってもよい。

[0023] 代案として、水蒸気改質触媒は、前記複合酸化物担体に担持されたアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1種の第二の金属元素を更に備えてもよい。

[0024] 代案として、前記第二の金属元素がマグネシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選択される少なくとも1種であってもよい。

[0025] 本開示の第二の態様において、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質方法は、水蒸気の存在下で、炭化水素類からなる燃料を第一の態様の水蒸気改質触媒に接触させることを有する。

[0026] 代案として、前記燃料がエタノールとガソリンとの混合燃料であってもよい。

[0027] 本開示の第三の態様において、水蒸気改質反応装置は、第一の態様の水蒸気改質触媒を備える。

[0028] なお、本開示の水蒸気改質触媒によって炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応における触媒活性が高くなる理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、本開示の水蒸気改質触媒においては、担持された金属元素である白金族金属元素から選択される少なくとも1種の第一の金属元素が水蒸気改質反応の際に酸化されたとしても、複合酸化物中にはセリア又はセリアを含む固溶体（セリアと、ジルコニア及びセリア以外の希土類酸化物（より好ましくは、酸化プラセオジム、酸化テルビウム、及び酸化イットルビウム）のうちの少なくとも1種とが互いに固溶した

固溶体)が含まれているため、これらによって触媒表面の酸素が吸収され、前記第一の金属元素が高い触媒活性を示すメタル状態に還元されて前記触媒活性が高くなるものと推察される。

[0029] また、セリアやセリアを含む固溶体(セリアと、ジルコニア及びセリア以外の希土類酸化物(より好ましくは、酸化プラセオジウム、酸化テルビウム、及び酸化イットルビウム)のうちの少なくとも1種とが互いに固溶した固溶体)は通常、水蒸気改質反応のような還元性雰囲気においては酸化性雰囲気に比べて粒成長しやすいが、本開示の水蒸気改質触媒においては、互いに固溶しないセリアとアルミナ又はセリアを含む固溶体とアルミナが互いに障壁として作用して高温時における複合酸化物の粒成長が抑制され、これに担持された前記第一の金属元素の粒成長も抑制されるため、前記触媒活性が高くなるものと推察される。特に、セリアやセリアを含む固溶体は、水蒸気改質反応のような還元雰囲気では酸化雰囲気よりも粒成長しやすく、600℃以上で粒成長する傾向があるため、このようなアルミナによる障壁効果が大きいものと推察される。

[0030] 更に、本開示の水蒸気改質触媒においてコーキングが発生しにくく、高温下に曝されても高い活性を保持することが可能な理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、従前の炭化水素類からなる燃料を水蒸気により改質するための触媒においては、水蒸気改質反応の重要な課題としてコーキング(炭素析出)や炭化水素の重合物質による触媒被毒による触媒劣化がある。特に、このような触媒被毒による触媒劣化は、S/Cが低い反応条件で顕著になる。一方、本開示においては、担体としてアルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物(より好ましくは、酸化プラセオジウム、酸化テルビウム、及び酸化イットルビウムのうちの少なくとも1種)とを含有し、かつ、担体のX線光電子分光(XPS)測定によるアルミニウムの表面組成が担体全体のアルミニウムの組成(at%)の1.5倍以上である複合酸化物担体を用いることにより、このような複合酸化物担体は、温度が高くなると複合酸化物の結晶格子内から酸素を

放出する特性があるため、その酸素が炭素質物質を酸化除去し、コーキングや炭化水素の重合物質による触媒被毒が起こりにくくなり、酸素ガスが存在しない環境や水蒸気と炭素とのモル比（S／C）が低い条件においてもコーキングが十分に起こりにくくなり、高温下に曝されても十分に高い活性を保持されるようになることが可能になったものと推察される。

[0031] また、本開示の水蒸気改質触媒において、アルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1種の第二の金属元素を複合酸化物担体に担持させることによって、高温下に曝されても、より高い活性が保持される理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、アルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1種の第二の金属元素は複合酸化物担体中のアルミナと固相反応する。これにより、担持された金属元素である白金族金属からなる群から選択される少なくとも1種の第一の金属元素がアルミナと固相反応して酸化状態になることが抑制されるため、前記第一の金属元素が高い活性を示すメタル状態に還元されやすく、前記触媒活性がより高く保持されると推察される。また、アルミナ自体の耐熱性も高くなり、障壁効果が向上するため、前記触媒活性がより高く保持されると推察される。

[0032] また、アルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1種の第二の金属元素はアルミナ表面の強い酸点と反応して、その酸点を消滅させる。このため、酸点上で進行するコーキングが起こりにくくなり、高温下に曝されても、より高い活性が保持されると推察される。

[0033] 本開示によれば、酸素ガスが存在しない環境や水蒸気と炭素とのモル比（S／C）が低い条件においてもコーキングが起こりにくく、高温下に曝されても高い活性を保持し、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により効率的に改質して水素を生成させることが可能となる。

[0034] 以下、本開示をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

[0035] [水蒸気改質触媒]

先ず、本開示の水蒸気改質触媒について説明する。本開示の水蒸気改質触

媒は、アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物と、を含有する複合酸化物担体と、該複合酸化物担体に担持された白金族金属からなる群から選択される少なくとも1種の第一の金属元素と、を備えており、前記複合酸化物担体のX線光電子分光（XPS）測定によるアルミニウムの表面組成（at%、原子%）が、前記複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成（at%）の1.5倍以上であることを特徴とする、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により改質するための触媒である。

[0036] （複合酸化物担体）

本開示の水蒸気改質触媒における複合酸化物担体としては、アルミナ（ Al_2O_3 ）、セリア（ CeO_2 ）及びジルコニア（ ZrO_2 ）と、セリア以外の希土類酸化物と、を含有し、かつ、複合酸化物担体のX線光電子分光（XPS）測定によるアルミニウムの表面組成（at%）が、複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成（at%）の1.5倍以上であることが必要である。

[0037] このような複合酸化物担体のX線光電子分光（XPS）測定によるアルミニウムの表面組成（at%）が、前記複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成（at%）の1.5倍未満では、前述のセリア又はセリアを含む固溶体の高温時における粒成長抑制が困難となる。このような複合酸化物担体のX線光電子分光（XPS）測定によるアルミニウムの表面組成（at%）としては、粒成長抑制効果の観点から、複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成（at%）の1.8倍以上であることが好ましく、2.0倍以上であることがより好ましい。

[0038] ここで、「アルミニウムの表面」とは、複合酸化物担体の最表面から5 nm以内の範囲内の表面層をいう。

[0039] また、このような複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成（at%）の測定方法としては、XPS（光電子分光分析装置）を用いたX線光電子分光法（XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy）により複合酸化物担体の表面を測定する方法によって求めることができる。本開示において、複合酸化物担体のX線光電子分光（XPS）測

定によるアルミニウムの表面組成（a t %、原子％）の測定条件としては、X線源にA l の $K\alpha$ （モノクロ）を使用し、分析領域を $800\mu\text{m}\times500\mu\text{m}$ とした。

[0040] 更に、複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成（a t %）の測定方法としては、特に制限されないが、例えば、複合酸化物担体の製造時のアルミニウムの使用量（仕込み量、a t %）を複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成（a t %）とする方法が挙げられる。また、複合酸化物担体の各金属の組成比を使用して組成（a t %）を算出こともできる。更に、I C P（高周波プラズマ発光分析装置：I C P：I n d u c t i v e l y C o u p l e d P l a s m a）等で組成分析して複合酸化物担体全体の平均値としてのアルミニウム元素の組成（a t %）を算出こともできる。また、蛍光X線分析装置（X R F：X - r a y F l u o r e s c e n c e A n a l y s i s）、後誘導結合プラズマ（I C P：I n d u c t i v e l y C o u p l e d P l a s m a）発光分析装置、E D X（エネルギー分散型X線検出装置）、H R - T E M（高分解能透過型電子顕微鏡）、F E - S T E M（フィールドエミッションー走査透過電子顕微鏡）等、又はそれらを適宜組み合わせた組成分析により測定することができる。

[0041] また、前記複合酸化物担体のX線光電子分光（X P S）測定によるアルミニウムの表面組成（a t %）の、前記複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成（a t %）に対する比〔（複合酸化物担体のX線光電子分光（X P S）測定によるアルミニウムの表面組成（a t %））／（複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成（a t %））〕としては、前記により得られる「複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成（a t %）」（例えば、アルミニウムの使用量（仕込み量、a t %））に対する「複合酸化物担体表面のX P S測定値（a t %）」の比を求めることによって得ることができる。

[0042] このような本開示の水蒸気改質触媒にかかる複合酸化物担体において、前記複合酸化物担体中のセリア（ CeO_2 ）の含有量が50～95質量%であることが好ましく、60～90質量%であることがより好ましい。このような

複合酸化物担体におけるセリアの含有量が前記下限未満では、白金族金属がメタル状態になりにくくなり、触媒活性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えるとセリア又はセリアを含む固溶体が粒成長しやすくなり、耐熱性が低下する傾向にある。

[0043] また、このような本開示の水蒸気改質触媒にかかる複合酸化物担体において、前記複合酸化物担体中のアルミナ (Al_2O_3) の含有量が2～40質量%であることが好ましく、5～20質量%であることがより好ましい。このような複合酸化物担体におけるアルミナの含有量が前記下限未満では、セリア又はセリアを含む固溶体が粒成長しやすくなり、耐熱性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると白金族金属がメタル状態になりにくくなり、触媒活性が低下する傾向にある。

[0044] さらに、このような本開示の水蒸気改質触媒にかかる複合酸化物担体において、前記複合酸化物担体中のジルコニア (ZrO_2) の含有量が1～40質量%であることが好ましく、2～20質量%であることがより好ましい。このような複合酸化物担体におけるジルコニアの含有量が前記下限未満では、セリアとジルコニアとを含む固溶体が粒成長しやすくなり、耐熱性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると白金族金属がメタル状態になりにくくなり、触媒活性が低下する傾向にある。

[0045] また、このような本開示の水蒸気改質触媒にかかる複合酸化物担体においては、セリア以外の他の希土類酸化物（以下、単に「他の希土類酸化物」ともいう。）を更に含有することが必要である。このような他の希土類酸化物としては、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユウロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu) 等のセリウム (Ce) 以外の希土類元素の酸化物が挙げられ、中でも、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応においてより高い触媒活性及び触媒劣

化防止という観点から、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化イットルビウムが好ましく、酸化プラセオジウム、酸化テルビウム、酸化イットルビウムがより好ましく、酸化プラセオジウムが特に好ましい。これらの他の希土類酸化物は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。このような他の希土類酸化物の含有量は、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応において高い触媒活性及び触媒劣化防止という観点から、前記複合酸化物担体全量（100質量%）に対して1～40質量%であることが好ましく、2～20質量%であることがより好ましい。

[0046] このような本開示の水蒸気改質触媒にかかる複合酸化物担体において、「アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物と、を含有する」とは、前記複合酸化物担体が前記「アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物」のみから構成されるもの、或いは、主として前記「アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物」から構成されており、本開示の効果を損なわない範囲で他の成分を含むものであることを意味する。このような他の成分としては、この種の用途の担体として用いられる他の金属酸化物や添加剤等を用いることができる。後者の場合、担体における「アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物」の含有量は、担体の全質量100質量%に対して10～100質量%であることが好ましく、50～100質量%であることがより好ましい。このような担体における「アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物」の含有量が前記下限未満では、本開示の効果が十分に得られない傾向にある。

[0047] また、このような担体に本開示の効果を損なわない範囲で含有することが可能な他の成分として用いる金属酸化物としては、水蒸気改質触媒の担体に用いることが可能な金属酸化物であればよく、特に制限されず、例えば、担体の熱安定性や触媒活性の観点から、例えば、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、スカンジウム

ム（Sc）、バナジウム（V）等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属の酸化物、これらの金属の酸化物の混合物、これらの金属の酸化物の固溶体、これらの金属の複合酸化物を適宜用いることができる。

[0048] 更に、このような本開示の水蒸気改質触媒にかかる複合酸化物担体においては、前記複合酸化物担体中のセリアと、ジルコニア及び他の希土類酸化物（より好ましくは、酸化プラセオジム、酸化テルビウム、及び酸化イットルビウム）のうちの少なくとも１種とが、少なくとも一部が互いに固溶した固溶体（以下、単に「セリアを含む固溶体」と称す場合がある。）を形成していることが好ましい。このようなセリアを含む固溶体（セリアと、ジルコニア及び他の希土類酸化物（より好ましくは、酸化プラセオジム、酸化テルビウム、及び酸化イットルビウム）のうちの少なくとも１種とが互いに固溶した固溶体）は、白金族金属からなる第一の金属元素を酸化物の状態からメタル状態に還元する作用をより効果的に発現させることが可能となり、酸素ガスが存在しない環境や水蒸気と炭素とのモル比（S／C）が低い条件においてもコーキングが十分に起こりにくく、高温下に曝されても高い活性を保持し、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により効率的に改質することが可能な水蒸気改質触媒とすることができる。なお、このようなセリアを含む固溶体としては、セリアージルコニア固溶体、セリアー他の希土類酸化物固溶体、セリアージルコニアー他の希土類酸化物固溶体が挙げられ、中でも、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応において高い触媒活性及び触媒劣化防止という観点から、セリアージルコニア固溶体、セリアー酸化プラセオジム固溶体、セリアー酸化ネオジム固溶体、セリアー酸化サマリウム固溶体、セリアー酸化ガドリニウム固溶体、セリアー酸化テルビウム固溶体、セリアー酸化ジスプロシウム固溶体、セリアー酸化イットルビウム、セリアージルコニアー酸化プラセオジム固溶体、セリアージルコニアー酸化ネオジム固溶体、セリアージルコニアー酸化サマリウム固溶体、セリアージルコニアー酸化ガドリニウム固溶体、セリアージルコニアー酸化テルビウム固溶体、セリアージルコニアー酸化ジスプロシウム固溶体、セリアージルコニアー酸化イッテ

ルビウムが好ましく、セリアージルコニア固溶体、セリアー酸化プラセオジム固溶体、セリアー酸化テルビウム固溶体、セリアー酸化イッテルビウム固溶体、セリアージルコニアー酸化プラセオジム固溶体、セリアージルコニアー酸化テルビウム固溶体、セリアージルコニアー酸化イッテルビウム固溶体がより好ましく、セリアージルコニアー酸化プラセオジム固溶体、セリアージルコニアー酸化テルビウム固溶体、セリアージルコニアー酸化イッテルビウム固溶体が更に好ましく、セリアージルコニアー酸化プラセオジム固溶体が特に好ましい。これらのセリアを含む固溶体は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

[0049] 本開示の水蒸気改質触媒において、セリアと、ジルコニア及び他の希土類酸化物（より好ましくは、酸化プラセオジム、酸化テルビウム、及び酸化イッテルビウム）のうちの少なくとも1種とが、少なくとも一部が互いに固溶した固溶体を形成している複合酸化物担体を用いることにより、このような複合酸化物担体を備える水蒸気改質触媒は、高温での炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応においてもより高い触媒活性を示す傾向にある。この理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、このような複合酸化物には、白金族金属との固相反応性が低いセリア又はセリアを含む固溶体（セリアと、ジルコニア及び他の希土類酸化物（より好ましくは、酸化プラセオジム、酸化テルビウム、及び酸化イッテルビウム）のうちの少なくとも1種とが互いに固溶した固溶体）が含まれており、前記白金族金属からなる第一の金属元素が酸化されかつ600℃以上の高温に曝されたとしても、前記複合酸化物との固相反応が進行しにくく、酸化物の状態で安定化せずに高い触媒活性を示すメタル状態に還元されるため、前記触媒活性が高くなるものと推察される。また、前記複合酸化物と前記白金族金属からなる第一の金属元素は強い相互作用を示し、600℃以上の高温においても前記複合酸化物担体上の前記白金族金属からなる第一の金属元素の粒成長が抑制されるため、前記触媒活性が高くなるものと推察される。更に、セリアやセリアを含む固溶体は通常、水蒸気改質反応のような還元性雰囲気

気においては酸化性雰囲気と比べて粒成長しやすいが、互いに固溶しないセリアとアルミナ又はセリアを含む固溶体とアルミナが互いに障壁として作用して高温時における複合酸化物の粒成長が抑制され、これに担持された前記第一の金属元素の粒成長も抑制されるため、前記触媒活性が高くなるものと推察される。また、前記白金族金属からなる第一の金属元素を酸化物の状態からメタル状態に還元する作用はセリアでも発現するが、セリアがジルコニア及び他の希土類酸化物（より好ましくは、酸化プラセオジム、酸化テルビウム、及び酸化イットルビウム）のうちの少なくとも1種と互いに固溶した固溶体を形成している場合に、より効果的に発現する。したがって、本開示に用いられる複合酸化物においては、セリアとジルコニア及び他の希土類酸化物（より好ましくは、酸化プラセオジム、酸化テルビウム、及び酸化イットルビウム）のうちの少なくとも1種とが、少なくとも一部が互いに固溶した固溶体を形成していることが好ましい。

[0050] このような複合酸化物担体を使用することによって、本開示の水蒸気改質触媒は、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応においてより高い触媒活性を示すものとなる。

[0051] 本開示に用いられる複合酸化物担体は、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、アルミニウム化合物、セリウム化合物及びジルコニウム化合物と、セリウム化合物以外の希土類化合物と、が溶解した水溶液又は水を含む溶液から、アルミナ前駆体、セリア前駆体及びジルコニア前駆体と、セリア前駆体以外の希土類酸化物前駆体（以下、単に「他の希土類酸化物前駆体」ともいう。）とを沈殿物として析出させる。このとき、前記化合物の全部を同時に配合しても、適宜に順番に配合しても、個別に前駆体の沈殿物を得て混合してもよい。前記セリウム化合物以外の希土類化合物（以下、単に「他の希土類化合物」ともいう。）としては、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジム（Pr）、ネオジム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（D

y)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)等のセリウム(Ce)以外の希土類元素の化合物が挙げられ、中でも、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応においてより高い触媒活性及び触媒劣化防止性能を有する水蒸気改質触媒が得られるという観点から、プラセオジム化合物、ネオジム化合物、サマリウム化合物、ガドリニウム化合物、テルビウム化合物、ジスプロシウム化合物、イッテルビウム化合物が好ましく、プラセオジム化合物、テルビウム化合物、イッテルビウム化合物がより好ましく、プラセオジム化合物が特に好ましい。これらの他の希土類化合物は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。なお、セリア前駆体と、ジルコニア前駆体及び他の希土類酸化物前駆体(より好ましくは、酸化プラセオジム前駆体、酸化テルビウム前駆体、及び酸化イッテルビウム前駆体)のうちの少なくとも1種とを沈殿物として同時に析出させると、その少なくとも一部が固溶体を形成するので好ましい。

[0052] アルミニウム化合物、セリウム化合物、ジルコニウム化合物、他の希土類化合物としては、一般には硫酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩等の塩が用いられる。また、塩を溶解する溶媒としては水及びアルコール類が挙げられる。更に、例えば、硝酸アルミニウムを含む水溶液として水酸化アルミニウムと硝酸と水とを混合したものを使用することもできる。

[0053] 前記前駆体の沈殿物は、前記水溶液又は水を含む溶液にアルカリ性溶液を添加して溶液のpHを調節することによって析出させることができる。このとき、アルカリ性溶液を瞬時に添加して強撹拌したり、過酸化水素水等を添加して各前駆体が沈殿し始めるpHを調節した後、アルカリ性溶液等を添加したりすることによって各前駆体の沈殿物をほぼ同時に析出させることができる。一方、アルカリ性溶液を時間をかけて、例えば10分以上かけて添加して中和時間を長くしたり、溶液のpHをモニタリングして各前駆体の沈殿物が析出するpHに段階的に調節したり、溶液のpHが各前駆体の沈殿物が析出するpHに保たれるように緩衝溶液を添加したりすることによってアル

ミナ前駆体の沈殿物を他の前駆体の沈殿物よりも先（又はその逆）に析出させることができる。

[0054] 前記アルカリ性溶液としては、アンモニア水や、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等が溶解した水溶液又はアルコール溶液が挙げられる。中でも、複合酸化物を焼成する際に揮発することからアンモニア水、炭酸アンモニウムの水溶液又はアルコール溶液が好ましい。また、前記前駆体の沈殿物の析出反応を促進させるという観点から、アルカリ性溶液のpHは9以上であることが好ましい。

[0055] その後、このようにして得られた前駆体の沈殿物を、熟成させた後、焼成することによって本開示にかかる複合酸化物担体を得られる。

[0056] 前記複合酸化物担体の製造方法において、前駆体の沈殿物を熟成させると加温の熱によって沈殿物の溶解、再析出が促進されるとともに得られる複合酸化物粒子を成長させることができ、比較的結晶性が高く適度な粒子径を有する結晶子からなる複合酸化物を得ることができる。熟成温度としては、室温以上が好ましく、80℃～250℃の温度がより好ましく、100～200℃が更により好ましく、100～150℃が特に好ましい。熟成温度が前記下限未満になると熟成による促進効果が小さく、熟成に要する時間が長くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると水蒸気圧が極めて高くなるため、より高価な耐圧容器が必要となり製造コストが高くなる傾向にある。なお、100℃以上の温度で加熱熟成する場合には、オートクレーブのような耐圧密封容器の中で、100℃以上の高温加圧下の水熱状態のもとで熟成することが好ましい。

[0057] 前記複合酸化物担体の製造方法において、沈殿物の焼成は大気中で行なうことができる。焼成温度としては300～800℃が好ましい。焼成温度が前記下限未満になると得られる複合酸化物が担体としての安定性に欠ける傾向にあり、他方、前記上限を超えると複合酸化物の比表面積が低下する傾向にある。

[0058] なお、このような複合酸化物担体の製造方法においては、複合酸化物担体

のX線光電子分光（XPS）測定によるアルミニウムの表面組成を担体全体のアルミニウムの組成に対してより高濃度にする観点から、化合物水溶液又は水を含む溶液から前駆体を沈殿物として析出させる過程において、アルミニウム、セリウム、ジルコニウム、セリウム以外の希土類元素をなるべく同時に、かつ、均一に析出させて、均一な前駆体を形成させることが好ましく、また、前駆体の沈殿物の熟成においては、均一な前駆体の中のセリア、ジルコニア、他の希土類酸化物（より好ましくは、酸化プラセオジウム、酸化テルビウム、及び酸化イットルビウムのうちの少なくとも1種）が固溶体を形成しやすい条件にして、前駆体内部にあったアルミナをその固溶体の結晶表面に析出させることが好ましい。

[0059] 以上、本開示に用いられる複合酸化物担体の好適な製造方法について説明したが、前記複合酸化物担体の製造方法は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、前駆体の沈殿物を含む溶液をそのまま加熱して溶媒を蒸発させて沈殿物を乾固させ、その後、焼成することもできる。この場合、沈殿物の乾固中に沈殿物が熟成されるため、沈殿物の乾固は前記熟成温度で実施することが好ましい。

[0060] （水蒸気改質触媒）

本開示の水蒸気改質触媒は、このような複合酸化物担体と、これに担持された白金族金属からなる群から選択される少なくとも1種の第一の金属元素とを備えるものである。

[0061] このような水蒸気改質触媒においては、該担体に担持された白金族金属（ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）及び白金（Pt））からなる群から選択される少なくとも1種の第一の金属元素を含有することが必要である。

[0062] 前記白金族金属からなる群から選択される少なくとも1種の第一の金属元素のうち、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応において高い触媒活性を示すという観点からロジウム（Rh）であることがより好ましい。また、前記白金族に属する第一の金属元素は1種を単独で使用しても2種以上を併

用してもよい。

[0063] このような第一の金属元素の担持量は、特に制限されず、目的とする設計等に応じて適宜必要量担持させればよい。なお、第一の金属元素の担持量としては、金属換算で、前記複合酸化物担体 100 質量部に対して 0.1 ~ 20 質量部であることが好ましい。このような第一の金属元素の担持量が前記下限未満では、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応において十分な触媒活性が得られない傾向にあり、他方、前記上限を超えると、第一の金属元素が粒成長して前記触媒活性が向上しない傾向にある。また、このような第一の金属元素の担持量としては、触媒性能とコストの観点から、0.5 ~ 10 質量部であることがより好ましい。なお、このように担体に担持されている第一の金属元素の粒子径（平均粒子径）としては、1 ~ 100 nm（より好ましくは 2 ~ 50 nm）であることが好ましい。このような第一の金属元素の粒子径が、前記下限未満では、メタル状態になりにくい傾向にあり、他方、前記上限を超えると、活性サイトの量が著しく減少する傾向にある。

[0064] 前記第一の金属元素の担持方法としては、例えば、前記第一の金属元素の化合物を所定の濃度で含有する溶液に前記複合酸化物担体（又は前記複合酸化物担体をコーゼライト製ハニカム等の基材にコートした触媒担体担持基材）を浸漬して所定量の第一の金属元素を含む溶液を前記複合酸化物担体に含浸させ、これを焼成する方法等が挙げられる。

[0065] 第一の金属元素の化合物を含有する溶液としては、特に制限されないが、第一の金属元素の塩の溶液を用いることができ、例えば、第一の金属元素の塩として白金塩を用いる場合は、白金（Pt）の酢酸塩、炭酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、クエン酸塩、ジニトロジアンミン塩等又はそれらの錯体が挙げられ、中でも、担持されやすさと高分散性の観点から、ジニトロジアンミン塩が好ましい。また、第一の金属元素の塩としてロジウム塩を用いる場合は、例えば、ロジウム（Rh）の酢酸塩、炭酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、クエン酸塩、ジニトロジアンミン塩等又はそれらの錯体の溶液が挙げられ、中でも、担持されやすさと高分散性の観点から、硝酸塩が好ましい。ま

た、溶媒としては、特に制限されないが、例えば、水（好ましくはイオン交換水及び蒸留水等の純水）等のイオン状に溶解せしめることが可能な溶媒が挙げられる。なお、このような第一の金属元素の塩の溶液の濃度としては、特に制限されないが、第一の金属元素の塩のイオンとして $0.001 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。また、このような前記担体に前記第一の金属元素の塩の溶液を用いて第一の金属元素を担持せしめる方法としては、特に制限されないが、例えば、前記第一の金属元素の塩の溶液に前記担体を含浸せしめる方法、前記第一の金属元素の塩の溶液を前記担体に吸着担持せしめる方法等、公知の方法を適宜採用できる。

[0066] このとき、前記複合酸化物担体はペレット等の粉末状で使用してもよいし、予め、コーティング等により前記複合酸化物担体をコーゼライト製ハニカム基材等の公知の基材に固定化して使用してもよい。

[0067] このような担持方法における焼成は大気中で実施することができる。焼成温度としては $200 \sim 600^\circ\text{C}$ が好ましい。焼成温度が前記下限未満になると前記第一の金属元素の化合物が十分に熱分解せず、メタル状態になりにくくなるため、活性が低くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると担持させた第一の金属元素が粒成長して炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応における触媒活性が低下する傾向にある。また、焼成時間としては $0.1 \sim 100$ 時間が好ましい。焼成時間が前記下限未満になると前記第一の金属元素の化合物が十分に熱分解せず、メタル状態になりにくくなるため、活性が低くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えてもそれ以上の効果は得られず、触媒を調製するためのコストの増大に繋がる。

[0068] また、本開示の水蒸気改質触媒においては、前記複合酸化物担体に担持されたアルカリ土類金属（マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）等）からなる群から選択される少なくとも1種の第二の金属元素を更に備えていることが好ましい。これにより、本開示の水蒸気改質触媒の耐熱性が向上し、高温下に曝されても、より高い活性が保持されるようになる。

- [0069] 前記複合酸化物担体に担持されたアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも1種の第二の金属元素のうち、セリア又はセリアを含む固溶体と固相反応しにくいという観点からマグネシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。
- [0070] このような第二の金属元素の担持量は、特に制限されず、目的とする設計等に応じて適宜必要量担持させればよい。なお、第二の金属元素の担持量としては、金属換算で、前記複合酸化物担体100gに対して0.0005～0.5molであることが好ましく、0.001～0.1molであることがより好ましい。このような第二の金属元素の担持量が前記下限未満では、耐熱性が向上しない傾向にあり、他方、前記上限を超えると、第一の金属元素に悪影響を及ぼし、触媒活性が低下する傾向にある。
- [0071] 前記第二の金属元素の担持方法としては、例えば、前記第二の金属元素の化合物を所定の濃度で含有する溶液に前記第一の金属元素が担持された複合酸化物担体（又は前記第一の金属元素が担持された複合酸化物担体をコージエライト製ハニカム等の基材に固定化した触媒担体担持基材）を浸漬して所定量の第二の金属元素を含む溶液を前記第一の金属元素が担持された複合酸化物担体に含浸させ、これを焼成する方法等が挙げられる。
- [0072] 第二の金属元素の化合物を含有する溶液としては、特に制限されないが、第二の金属元素の塩の溶液を用いることができ、例えば、第二の金属元素の塩としてマグネシウム塩を用いる場合は、マグネシウム（Mg）の酢酸塩、硝酸塩、クエン酸塩、リンゴ酸塩、安息香酸塩、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物が挙げられ、中でも、水への溶解度が高く、取り扱いが容易であり、焼成後にハロゲンが残存しないという観点から、酢酸塩、硝酸塩が好ましい。また、第二の金属元素の塩としてストロンチウム塩を用いる場合は、例えば、ストロンチウム（Sr）の酢酸塩、硝酸塩、クエン酸塩、リンゴ酸塩、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物が挙げられ、中でも、水への溶解度が高く、取り扱いが容易であり、焼成後にハロゲンが残存しないという観点から、酢酸塩、硝酸塩が好ましい。さらに、第二の金属元素の塩としてバ

リウム塩を用いる場合は、例えば、バリウム（Ba）の酢酸塩、クエン酸塩、リンゴ酸塩、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物が挙げられ、中でも、水への溶解度が高く、取り扱いが容易であり、焼成後にハロゲンが残存しないという観点から、酢酸塩が好ましい。また、溶媒としては、特に制限されないが、例えば、水（好ましくはイオン交換水及び蒸留水等の純水）等のイオン状に溶解せしめることが可能な溶媒が挙げられる。なお、このような第二の金属元素の塩の溶液の濃度としては、特に制限されないが、第二の金属元素の塩のイオンとして $0.01 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。また、このような前記第一の金属元素が担持された担体に前記第二の金属元素の塩の溶液を用いて第二の金属元素を担持せしめる方法としては、特に制限されないが、例えば、前記第二の金属元素の塩の溶液に前記第一の金属元素が担持された担体を含浸せしめる方法、前記第二の金属元素の塩の溶液を前記第一の金属元素が担持された担体に吸着担持せしめる方法等、公知の方法を適宜採用できる。

[0073] このとき、前記第一の金属元素が担持された複合酸化物担体はペレット等の粉末状で使用してもよいし、コーゼライト製ハニカム基材等の公知の基材に固定化して使用してもよい。

[0074] このような担持方法における焼成は大気中で実施することができる。焼成温度としては $200 \sim 600^\circ\text{C}$ が好ましい。焼成温度が前記下限未満になると前記第二の金属元素の化合物が十分に熱分解せず、未分解の第二の金属元素の化合物が第一の金属元素を被覆するため、触媒活性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると前記第二の金属元素の化合物が熱分解しても第一の金属元素が粒成長するため、触媒活性が低下する傾向にある。また、焼成時間としては $0.1 \sim 100$ 時間が好ましい。焼成時間が前記下限未満になると前記第二の金属元素の化合物が十分に熱分解せず、未分解の第二の金属元素の化合物が第一の金属元素を被覆するため、触媒活性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えてもそれ以上の効果は得られず、触媒を調製するためのコストの増大に繋がる。

[0075] 本開示の水蒸気改質触媒の形態としては、特に制限されないが、例えば、ハニカム形状のモノリス触媒、ペレット形状のペレット触媒等の形態にすることができ、更に、粉末状のものをそのまま所望の箇所に配置する形態とすることもできる。このような形態の水蒸気改質触媒を製造する方法としては、特に制限されないが、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、触媒をペレット状に成形してペレット形状の水蒸気改質触媒を得る方法や、触媒を触媒基材にコートすることにより、触媒基材にコート（固定）した形態の水蒸気改質触媒を得る方法等を適宜採用してもよい。なお、このような触媒基材としては、特に制限されないが、例えば、得られる水蒸気改質触媒の用途等に応じて適宜選択されるが、ハニカムモノリス状基材、ペレット状基材、プレート状基材等が好適に採用される。また、このような触媒基材の材質も、特に制限されないが、例えば、コーディエライト、炭化ケイ素、ムライト等のセラミックスからなる基材や、クロム及びアルミニウムを含むステンレススチール等の金属からなる基材が好適に採用される。

[0076] このような本開示の水蒸気改質触媒は、炭化水素類からなる燃料を水蒸気によって改質するために使用されるものであり、この炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応において高い触媒活性を示すものである。

[0077] [水蒸気改質方法]

次に、本開示の炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質方法について説明する。本開示の炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質方法は、水蒸気の存在下で、炭化水素類からなる燃料を本開示の水蒸気改質触媒に接触させて水素を生成させる方法である。

[0078] このような水蒸気改質方法に用いられる水蒸気改質反応装置としては、本開示の水蒸気改質触媒を備えるものであれば特に制限はなく、固定床流通式反応装置、流動床式反応装置等従来公知の触媒反応装置を使用することができる。

[0079] 前記炭化水素類からなる燃料としては、特に制限されないが、炭化水素類としては、アルカン類、アルケン類、アルキン類、芳香族化合物、アルコー

ル類、アルデヒド類等が含まれるものが挙げられ、具体的には、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖状又は分岐状の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環式飽和炭化水素、単環又は多環芳香族炭化水素等のガス状又は液状の炭化水素類が挙げられる。このような炭化水素類からなる燃料としては、具体的には、メタン、エタン、エチレン、プロパン、ブタン等の炭化水素類、これらの二種以上の混合ガス、都市ガス、天然ガス、石油ガス、石炭ガス、発生炉ガス、水性ガス、高炉ガス、石油分解ガス等の気体燃料、ガソリン、軽油、灯油、ディーゼル油、メタノール、エタノール等の液体燃料、それら気体燃料及び液体燃料の二種以上の混合燃料（二種以上の気体燃料の混合燃料、二種以上の液体燃料の混合燃料、少なくとも1種の気体燃料と少なくとも1種の液体燃料の混合燃料）が挙げられる。また、炭化水素類からなる燃料としては、エタノール、ガソリン、ディーゼル燃料、天然ガス、炭化水素ガス、バイオディーゼル等の炭化水素類からなるバイオマス燃料を用いることができる。更に、自動車等の内燃機関において炭化水素類からなる燃料として使用する場合には、例えば、エタノールとガソリンとの混合燃料を用いることができる。このような混合燃料としては、エタノールはオクタン価が高いので、オクタン価が低いガソリン（例えば、30～85の範囲）とエタノールを混合することにより、通常ガソリン燃料と同等の80～100の範囲のオクタン価に調整した混合燃料を得ることができ、自動車等の内燃機関の燃料として好適に用いることができる。

[0080] これらの炭化水素類からなる燃料のうち、常温で液体であるため取り扱いやすく、安全性が高く、水（水蒸気）との親和性が高く、入手がしやすいという観点から、本開示の水蒸気改質方法を、天然ガス、メタノール、エタノール及びエタノールとガソリンとの混合燃料に対して適用することが好ましく、エタノール及びエタノールとガソリンとの混合燃料に対して適用することがより好ましい。

[0081] 本開示の炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質方法において、前記炭化水素類からなる燃料と水蒸気はそれぞれ独立して反応装置に供給してもよいし、予めこれらを混合した後、反応装置に供給してもよい。

[0082] 前記炭化水素類からなる燃料と水蒸気との混合比は特に制限はないが、例えば、炭化水素類からなる燃料がエタノールの場合においては、水蒸気と炭素のモル比（S／C）が0.2～2であることが好ましく、0.4～1であることがより好ましい。本開示の水蒸気改質触媒を用いることによって、従来、コーキングが発生していた低S／Cの条件下においても炭化水素類からなる燃料を改質することができる。すなわち、本開示の炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質方法は、 $S/C = 0.2 \sim 0.6$ （好ましくは0.4～0.6）の低S／Cの条件下での改質反応に特に有効である。

[0083] 前記改質反応の温度としては250～650℃が好ましく、350～600℃がより好ましい。本開示の水蒸気改質触媒を用いることによって、従来、触媒活性が低く、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質が困難であった400℃以下の低温においても炭化水素類からなる燃料を改質させることが可能となる。また、550℃以上の高温においても高い活性を保持することが可能となり、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により改質させることが可能となる。

[0084] [水蒸気改質反応装置]

次に、本開示の水蒸気改質反応装置について説明する。本開示の水蒸気改質反応装置は、上記本開示の水蒸気改質触媒を備えることを特徴とするものである。このように、本開示の水蒸気改質反応装置は上記本開示の水蒸気改質触媒を備えていればよく、他の構成は特に制限されず、公知の水蒸気改質反応装置の構成を適宜利用することができる。なお、上記本開示の水蒸気改質触媒は、水蒸気の存在下で炭化水素類からなる燃料を接触させることにより水素を効率よく生成することができるものであることから、本開示の水蒸気改質反応装置としては、上記本開示の水蒸気改質触媒に水蒸気の存在下で炭化水素類からなる燃料を効率よく接触させることが可能となるような構成

をとることが好ましく、かかる観点から、水蒸気の存在下で炭化水素類からなる燃料と水蒸気改質触媒とを保持することが可能となるような容器を更に備えて、該容器に上記本開示の水蒸気改質触媒を配置することが好ましい。このような水蒸気改質反応装置としては、固定床流通式反応装置、流動床式反応装置等従来公知の触媒反応装置を使用することができる。

[0085] 以下、実施例及び比較例に基づいて本開示をより具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。なお、複合酸化物の物性は以下の方法により測定した。

[0086] <比表面積>

全自動比表面積測定装置を用いて、液体窒素温度（ -196°C ）における N_2 吸着を利用したBET一点法により算出した。

[0087] （実施例1）

硝酸アルミニウム9水和物0.2モル（75.1g）及び硝酸プラセオジウム6水和物0.047モル（20.6g）を2000mlのイオン交換水に添加し、プロペラ攪拌器で5分間攪拌して溶解した。この溶液に CeO_2 換算の濃度が28質量%の硝酸セリウム水溶液262g（ CeO_2 換算で0.43モルに相当）を添加して5分間攪拌した。次いで、この混合水溶液に、硝酸ジルコニル2水和物0.068モル（18.1g）をイオン交換水30gに溶解した水溶液を添加して5分間攪拌した。得られた混合水溶液に25質量%のアンモニア水189gを添加して10分間攪拌し、沈殿物を含む水溶液を得た。この水溶液を2気圧の加圧下、 120°C の温度条件で2時間加熱処理し、沈殿物を熟成させた。

[0088] 次に、熟成させた沈殿物を含む水溶液を 100°C /時間の昇温速度で 400°C まで加熱し、更に 400°C で5時間仮焼成した後、 600°C で5時間焼成して複合酸化物粉末Aを調製した。得られた複合酸化物粉末Aは、10.2質量%のアルミナ、73.4質量%のセリア、8.3質量%のジルコニア及び8.1質量%の酸化プラセオジウムによって構成されており、その比表面積は約 $100\text{m}^2/\text{g}$ であった。

[0089] 次いで、得られた複合酸化物粉末A 100 gにセリアゾルバインダ（多木化学社製、「U-15」、固形分濃度15質量%）74.1 gを添加し、湿式アトライタで20分間混合してスラリーを得た。このスラリーを直径23 mm×長さ25 mm、体積10.4 mlのコージェライト製ハニカムモノリス基材（400セル／平方インチ）に、基材1 L当り上記複合酸化物粉末Aが240 gの割合で塗布（コート）した後、500℃で3時間焼成せしめることにより、セリアージルコニアーアルミナー酸化プラセオジム複合酸化物からなる担体が担持された触媒担体担持基材Aを得た。

[0090] 次に、触媒担体担持基材Aに担持されているセリアージルコニアーアルミナー酸化プラセオジム複合酸化物担体に、ロジウムが溶解している硝酸ロジウム水溶液を所定量含浸させ、選択吸着法によりロジウムを担持させた後、大気中、500℃の温度条件で3時間焼成することにより前記担体にロジウムを担持して、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化プラセオジム複合酸化物担体）を得た。なお、モノリス基材1 L当たりのロジウムの担持量は4.8 g（／L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒をモノリス触媒試料とした。

[0091] （実施例2）

硝酸アルミニウム9水和物0.2モル（75.1 g）及び硝酸ネオジム6水和物0.047モル（20.7 g）を2000 mlのイオン交換水に添加し、プロペラ攪拌器で5分間攪拌して溶解した。この溶液にCeO₂換算の濃度が28質量%の硝酸セリウム水溶液262 g（CeO₂換算で0.43モルに相当）を添加して5分間攪拌した。次いで、この混合水溶液に、硝酸ジルコニル2水和物0.068モル（18.1 g）をイオン交換水30 gに溶解した水溶液を添加して5分間攪拌した。得られた混合水溶液に25質量%のアンモニア水189 gを添加して10分間攪拌し、沈殿物を含む水溶液を得た。この水溶液を2気圧の加圧下、120℃の温度条件で2時間加熱処理し、沈殿物を熟成させた。

[0092] 次に、熟成させた沈殿物を含む水溶液を 100°C / 時間の昇温速度で 400°C まで加熱し、更に 400°C で5時間仮焼成した後、 600°C で5時間焼成して複合酸化物粉末Bを調製した。得られた複合酸化物粉末Bは、10.2質量%のアルミナ、73.4質量%のセリア、8.4質量%のジルコニア及び8.0質量%の酸化ネオジムによって構成されており、その比表面積は約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0093] 次に、複合酸化物粉末Aの代わりに得られた複合酸化物粉末Bを用いて、実施例1と同様にしてコーゼライト製ハニカムモノリス基材にセリアージルコニアーアルミナー酸化ネオジム複合酸化物からなる担体が担持された触媒担体担持基材Bを得、更に、実施例1と同様にして前記担体にロジウムを担持し、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化ネオジム複合酸化物担体）を得た。なお、モノリス基材1L当たりのロジウムの担持量は4.8g（／L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒をモノリス触媒試料とした。

[0094] （実施例3）

実施例1と同様にして、モノリス基材に担持された状態のロジウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化プラセオジム複合酸化物担体を調製した。このロジウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化プラセオジム複合酸化物担体に、酢酸マグネシウム4水和物が溶解している水溶液を所定量含浸させ、大気中、 110°C で16時間乾燥した後、大気中、 500°C の温度条件で3時間焼成することにより前記担体にマグネシウムを担持して、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウム－マグネシウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化プラセオジム複合酸化物担体）を得た。なお、モノリス基材1L当たりのロジウムの担持量は4.8g（／L）であり、マグネシウムの担持量は0.024mol（／L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒をモノリス触媒試料とした。

[0095] （実施例4）

酢酸マグネシウム 4 水和物が溶解している水溶液の代わりに、酢酸ストロンチウムが溶解している水溶液を用いた以外は実施例 3 と同様にして、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウム－ストロンチウム／セリアージルコニア－アルミナー酸化プラセオジム複合酸化物担体）を調製した。なお、モノリス基材 1 L 当たりのロジウムの担持量は 4.8 g（／L）であり、ストロンチウムの担持量は 0.024 mol（／L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒をモノリス触媒試料とした。

[0096] （実施例 5）

酢酸マグネシウム 4 水和物が溶解している水溶液の代わりに、酢酸バリウムが溶解している水溶液を用いた以外は実施例 3 と同様にして、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウム－バリウム／セリアージルコニア－アルミナー酸化プラセオジム複合酸化物担体）を調製した。なお、モノリス基材 1 L 当たりのロジウムの担持量は 4.8 g（／L）であり、バリウムの担持量は 0.024 mol（／L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒をモノリス触媒試料とした。

[0097] （実施例 6）

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2 mol（75.1 g）及び硝酸サマリウム 6 水和物 0.047 mol（21.1 g）を 2000 ml のイオン交換水に添加し、プロペラ攪拌器で 5 分間攪拌して溶解した。この溶液に CeO_2 換算の濃度が 28 質量％の硝酸セリウム水溶液 262 g（ CeO_2 換算で 0.43 mol に相当）を添加して 5 分間攪拌した。次いで、この混合水溶液に、硝酸ジルコニル 2 水和物 0.068 mol（18.1 g）をイオン交換水 30 g に溶解した水溶液を添加して 5 分間攪拌した。得られた混合水溶液に 25 質量％のアンモニア水 189 g を添加して 10 分間攪拌し、沈殿物を含む水溶液を得た。この水溶液を 2 気圧の加圧下、120℃の温度条件で 2 時間加熱処理し、沈殿物を熟成させた。

[0098] 次に、熟成させた沈殿物を含む水溶液を 100℃／時間の昇温速度で 40

0℃まで加熱し、更に400℃で5時間仮焼成した後、600℃で5時間焼成して複合酸化物粉末Cを調製した。得られた複合酸化物粉末Cは、10.2質量%のアルミナ、73.2質量%のセリア、8.3質量%のジルコニア及び8.3質量%の酸化サマリウムによって構成されており、その比表面積は約100 m²/gであった。

[0099] 次いで、複合酸化物粉末Aの代わりに得られた複合酸化物粉末Cを用いて、実施例1と同様にしてコージェライト製ハニカムモノリス基材にセリアージルコニアーアルミナー酸化サマリウム複合酸化物からなる担体が担持された触媒担体担持基材Cを得、更に、実施例1と同様にして前記担体にロジウムを担持し、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化サマリウム複合酸化物担体）を得た。なお、モノリス基材1 L当たりのロジウムの担持量は4.8 g（／L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒をモノリス触媒試料とした。

[0100] （実施例7）

硝酸アルミニウム9水和物0.2モル（75.1 g）及び硝酸ガドリニウム6水和物0.047モル（21.4 g）を2000 mlのイオン交換水に添加し、プロペラ攪拌器で5分間攪拌して溶解した。この溶液にCeO₂換算の濃度が28質量%の硝酸セリウム水溶液262 g（CeO₂換算で0.43モルに相当）を添加して5分間攪拌した。次いで、この混合水溶液に、硝酸ジルコニル2水和物0.068モル（18.1 g）をイオン交換水30 gに溶解した水溶液を添加して5分間攪拌した。得られた混合水溶液に25質量%のアンモニア水189 gを添加して10分間攪拌し、沈殿物を含む水溶液を得た。この水溶液を2気圧の加圧下、120℃の温度条件で2時間加熱処理し、沈殿物を熟成させた。

[0101] 次に、熟成させた沈殿物を含む水溶液を100℃／時間の昇温速度で400℃まで加熱し、更に400℃で5時間仮焼成した後、600℃で5時間焼成して複合酸化物粉末Dを調製した。得られた複合酸化物粉末Dは、10.

2質量%のアルミナ、73.0質量%のセリア、8.3質量%のジルコニア及び8.5質量%の酸化ガドリニウムによって構成されており、その比表面積は約100 m²/gであった。

[0102] 次いで、複合酸化物粉末Aの代わりに得られた複合酸化物粉末Dを用いて、実施例1と同様にしてコーゼライト製ハニカムモノリス基材にセリアージルコニアーアルミナー酸化ガドリニウム複合酸化物からなる担体が担持された触媒担体担持基材Dを得、更に、実施例1と同様にして前記担体にロジウムを担持し、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化ガドリニウム複合酸化物担体）を得た。なお、モノリス基材1 L当たりのロジウムの担持量は4.8 g（／L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒をモノリス触媒試料とした。

[0103] （実施例8）

硝酸アルミニウム9水和物0.2モル（75.1 g）及び硝酸テルビウム6水和物0.047モル（21.5 g）を2000 mlのイオン交換水に添加し、プロペラ攪拌器で5分間攪拌して溶解した。この溶液にCeO₂換算の濃度が28質量%の硝酸セリウム水溶液262 g（CeO₂換算で0.43モルに相当）を添加して5分間攪拌した。次いで、この混合水溶液に、硝酸ジルコニル2水和物0.068モル（18.1 g）をイオン交換水30 gに溶解した水溶液を添加して5分間攪拌した。得られた混合水溶液に25質量%のアンモニア水189 gを添加して10分間攪拌し、沈殿物を含む水溶液を得た。この水溶液を2気圧の加圧下、120℃の温度条件で2時間加熱処理し、沈殿物を熟成させた。

[0104] 次に、熟成させた沈殿物を含む水溶液を100℃／時間の昇温速度で400℃まで加熱し、更に400℃で5時間仮焼成した後、600℃で5時間焼成して複合酸化物粉末Eを調製した。得られた複合酸化物粉末Eは、10.2質量%のアルミナ、72.9質量%のセリア、8.3質量%のジルコニア及び8.6質量%の酸化テルビウムによって構成されており、その比表面積

は約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0105] 次いで、複合酸化物粉末Aの代わりに得られた複合酸化物粉末Eを用いて、実施例1と同様にしてコージェライト製ハニカムモノリス基材にセリアージルコニアーアルミナー酸化テルビウム複合酸化物からなる担体が担持された触媒担体担持基材Eを得、更に、実施例1と同様にして前記担体にロジウムを担持し、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化テルビウム複合酸化物担体）を得た。なお、モノリス基材1L当たりのロジウムの担持量は4.8g（／L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒をモノリス触媒試料とした。

[0106] （実施例9）

硝酸アルミニウム9水和物0.2モル（75.1g）及び硝酸ジスプロシウム6水和物0.047モル（21.6g）を2000mlのイオン交換水に添加し、プロペラ攪拌器で5分間攪拌して溶解した。この溶液に CeO_2 換算の濃度が28質量%の硝酸セリウム水溶液262g（ CeO_2 換算で0.43モルに相当）を添加して5分間攪拌した。次いで、この混合水溶液に、硝酸ジルコニル2水和物0.068モル（18.1g）をイオン交換水30gに溶解した水溶液を添加して5分間攪拌した。得られた混合水溶液に25質量%のアンモニア水189gを添加して10分間攪拌し、沈殿物を含む水溶液を得た。この水溶液を2気圧の加圧下、 120°C の温度条件で2時間加熱処理し、沈殿物を熟成させた。

[0107] 次に、熟成させた沈殿物を含む水溶液を $100^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で 400°C まで加熱し、更に 400°C で5時間仮焼成した後、 600°C で5時間焼成して複合酸化物粉末Fを調製した。得られた複合酸化物粉末Fは、10.1質量%のアルミナ、72.8質量%のセリア、8.3質量%のジルコニア及び8.8質量%の酸化ジスプロシウムによって構成されており、その比表面積は約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0108] 次いで、複合酸化物粉末Aの代わりに得られた複合酸化物粉末Fを用いて

、実施例 1 と同様にしてコーゼライト製ハニカムモノリス基材にセリアー
ジルコニアーアルミナー酸化ジスプロシウム複合酸化物からなる担体が担持
された触媒担体担持基材 F を得、更に、実施例 1 と同様にして前記担体にロ
ジウムを担持し、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウ
ム／セリアージルコニアーアルミナー酸化ジスプロシウム複合酸化物担体）
を得た。なお、モノリス基材 1 L 当たりのロジウムの担持量は 4.8 g（／
L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒を
モノリス触媒試料とした。

[0109] （実施例 10）

硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2 モル（75.1 g）及び硝酸イッテルビ
ウム 5 水和物 0.047 モル（21.3 g）を 2000 ml のイオン交換水
に添加し、プロペラ攪拌器で 5 分間攪拌して溶解した。この溶液に CeO_2 換
算の濃度が 28 質量％の硝酸セリウム水溶液 262 g（ CeO_2 換算で 0.4
3 モルに相当）を添加して 5 分間攪拌した。次いで、この混合水溶液に、硝
酸ジルコニル 2 水和物 0.068 モル（18.1 g）をイオン交換水 30 g
に溶解した水溶液を添加して 5 分間攪拌した。得られた混合水溶液に 25 質
量％のアンモニア水 189 g を添加して 10 分間攪拌し、沈殿物を含む水溶
液を得た。この水溶液を 2 気圧の加圧下、120℃の温度条件で 2 時間加熱
処理し、沈殿物を熟成させた。

[0110] 次に、熟成させた沈殿物を含む水溶液を 100℃／時間の昇温速度で 40
0℃まで加熱し、更に 400℃で 5 時間仮焼成した後、600℃で 5 時間焼
成して複合酸化物粉末 G を調製した。得られた複合酸化物粉末 G は、10.
1 質量％のアルミナ、72.5 質量％のセリア、8.2 質量％のジルコニア
及び 9.2 質量％の酸化イッテルビウムによって構成されており、その比表
面積は約 100 m^2/g であった。

[0111] 次いで、複合酸化物粉末 A の代わりに得られた複合酸化物粉末 G を用いて
、実施例 1 と同様にしてコーゼライト製ハニカムモノリス基材にセリアー
ジルコニアーアルミナー酸化イッテルビウム複合酸化物からなる担体が担持

された触媒担体担持基材Gを得、更に、実施例1と同様にして前記担体にロジウムを担持し、モノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒（ロジウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化イッテルビウム複合酸化物担体）を得た。なお、モノリス基材1L当たりのロジウムの担持量は4.8g（／L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の水蒸気改質触媒をモノリス触媒試料とした。

[0112] （比較例1）

硝酸アルミニウム9水和物0.2モル（75.1g）を2000mlのイオン交換水に添加し、プロペラ攪拌器で5分間攪拌して溶解した。この溶液にCeO₂換算の濃度が28質量%の硝酸セリウム水溶液262g（CeO₂換算で0.43モルに相当）を添加して5分間攪拌した。次いで、この混合水溶液に、硝酸ジルコニル2水和物0.068モル（18.1g）をイオン交換水30gに溶解した水溶液を添加して5分間攪拌した。得られた混合水溶液に25質量%のアンモニア水177gを添加して10分間攪拌し、沈殿物を含む水溶液を得た。この水溶液を2気圧の加圧下、120℃の温度条件で2時間加熱処理し、沈殿物を熟成させた。

[0113] 次に、熟成させた沈殿物を含む水溶液を100℃／時間の昇温速度で400℃まで加熱し、更に400℃で5時間仮焼成した後、600℃で5時間焼成して比較用の複合酸化物粉末Hを調製した。得られた複合酸化物粉末Hは、11.1質量%のアルミナ、79.8質量%のセリア及び9.1質量%のジルコニアによって構成されており、その比表面積は約100m²／gであった。

[0114] 次いで、複合酸化物粉末Aの代わりに得られた比較用の複合酸化物粉末Hを用いて、実施例1と同様にしてコーゼライト製ハニカムモノリス基材にセリアージルコニアーアルミナ複合酸化物からなる比較用の担体が担持された比較用の触媒担体担持基材Hを得、更に、実施例1と同様にして前記担体にロジウムを担持し、モノリス基材に担持された形態の比較用水蒸気改質触媒（ロジウム／セリアージルコニアーアルミナ複合酸化物担体）を得た。な

お、モノリス基材 1 L 当たりのロジウムの担持量は 4.8 g (／L) であった。得られたモノリス基材に担持された形態の比較用水蒸気改質触媒を比較用モノリス触媒試料とした。

[0115] (比較例 2)

複合酸化物粉末の各成分の硝酸化合物として、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2 モル (75.1 g)、硝酸セリウム 6 水和物 0.43 モル (187 g)、硝酸ジルコニル 2 水和物 0.068 モル (18.1 g) 及び硝酸プラセオジム 6 水和物 0.047 モル (20.6 g) を準備し、これらを 2000 ml のイオン交換水に溶解させたのち、この混合水溶液に共沈剤としてアンモニア水 189 g を滴下して複合水酸化物を沈殿させた。この沈殿物を含む水溶液を遠心分離して沈殿物を取り出し、沈殿物を 150℃ の温度雰囲気下で 16 時間で乾燥させた後、600℃ で 5 時間焼成することにより比較用の複合酸化物粉末 J を調製した。得られた複合酸化物粉末 J は、10.2 質量% のアルミナ、73.4 質量% のセリア、8.3 質量% のジルコニア及び 8.1 質量% の酸化プラセオジムによって構成されており、その比表面積は約 150 m²／g であった。

[0116] 次に、複合酸化物粉末 A の代わりに得られた比較用の複合酸化物粉末 J を用いて、実施例 1 と同様にしてコージェライト製ハニカムモノリス基材にセリアージルコニアーアルミナー酸化プラセオジム複合酸化物からなる比較用の担体が担持された比較用の触媒担体担持基材 J を得、更に、実施例 1 と同様にして前記担体にロジウムを担持し、モノリス基材に担持された形態の比較用水蒸気改質触媒 (ロジウム／セリアージルコニアーアルミナー酸化プラセオジム複合酸化物担体) を得た。なお、モノリス基材 1 L 当たりのロジウムの担持量は 4.8 g (／L) であった。得られたモノリス基材に担持された形態の比較用水蒸気改質触媒を比較用モノリス触媒試料とした。

[0117] (比較例 3)

複合酸化物粉末の各成分の硝酸化合物として、硝酸アルミニウム 9 水和物 0.2 モル (75.1 g)、硝酸セリウム 6 水和物 0.43 モル (187 g)

）、硝酸ジルコニル 2 水和物 0.068 モル（18.1 g）及び硝酸ネオジム 6 水和物 0.047 モル（20.7 g）を準備し、これらを 2000 ml のイオン交換水に溶解させたのち、この混合水溶液に共沈剤としてアンモニア水 189 g を滴下して複合水酸化物を沈殿させた。この沈殿物を含む水溶液を遠心分離して沈殿物を取り出し、沈殿物を 150℃の温度雰囲気下で 16 時間で乾燥させた後、600℃で 5 時間焼成することにより比較用の複合酸化物粉末 K を調製した。得られた複合酸化物粉末 K は、10.2 質量%のアルミナ、73.4 質量%のセリア、8.4 質量%のジルコニア及び 8.0 質量%の酸化ネオジムによって構成されており、その比表面積は約 150 m²/g であった。

[0118] 次に、複合酸化物粉末 A の代わりに得られた比較用の複合酸化物粉末 K を用いて、実施例 1 と同様にしてコージェライト製ハニカムモノリス基材にセリアージルコニア－アルミナー酸化ネオジム複合酸化物からなる比較用の担体が担持された比較用の触媒担体担持基材 K を得、更に、実施例 1 と同様にして前記担体にロジウムを担持し、モノリス基材に担持された形態の比較用水蒸気改質触媒（ロジウム／セリアージルコニア－アルミナー酸化ネオジム複合酸化物担体）を得た。なお、モノリス基材 1 L 当たりのロジウムの担持量は 4.8 g（/L）であった。得られたモノリス基材に担持された形態の比較用水蒸気改質触媒を比較用モノリス触媒試料とした。

[0119] [エタノールとガソリンとの混合燃料の水蒸気改質反応活性試験及び耐久試験]

実施例 1 ～ 10 において得られたモノリス触媒試料及び比較例 1 ～ 3 において得られた比較用モノリス触媒試料について、水蒸気改質反応活性試験及び耐久試験を行った。

[0120] 先ず、エタノール（無水）と市販ガソリンを体積比 20 : 80 で混合することにより、エタノールを 20 体積%配合した E20 燃料を調合した。次いで、ガス流量 4.6 L / 分の CO₂（14%）／N₂ 混合ガスに対して、E20 燃料及びイオン交換水をそれぞれ液体ポンプを用いて 0.67 mL / 分及

び0.54 mL/分の流量で添加して気化させることにより、活性試験及び耐久試験で使用するモデルガスを調製した。このときの水蒸気/カーボン比(S/C)は0.93であり、ガス流量は5.4 L/分となった。

[0121] 次に、実施例1～10において得られたモノリス触媒試料及び比較例1～3において得られた比較用モノリス触媒試料を、それぞれ内径23.5 mmのステンレス製反応管に充填し、この反応管を固定床流通式反応装置に装着した。次いで、前処理として、上記モデルガスをモノリス触媒に供給し、触媒床温度600℃、500℃及び400℃の順序でそれぞれ約1時間保持した。その後、活性試験及び耐久試験として、触媒床温度を550℃に設定して120分間保持した。そのときの水素(H₂)発生濃度をガスクロマトグラフ法により測定し、その経時変化を調べた。

[0122] 実施例1～10及び比較例1～3で得たモノリス触媒についての炭化水素類からなる燃料(E20燃料)の水蒸気改質反応活性を示すグラフを図1A～図1Cに示す。図1A～図1Cに示した実施例1～10の結果と比較例1～3の結果との比較から明らかなように、図1A～図1Cに示した反応時間(分)毎のH₂発生濃度において、反応時間が10分の場合をほぼ初期状態と考え、実施例1～10のモノリス触媒は、比較例1～3の比較用モノリス触媒より優れた初期状態での改質反応活性を示していることが確認された。

[0123] また、反応時間の経過とともに、実施例1～10及び比較例1～3のいずれの触媒も活性が低下したが、実施例1～2のモノリス触媒は、比較例1～3の比較用モノリス触媒よりH₂発生濃度の低下率が小さく、耐久性が高いことが確認された(図1A)。また、実施例3～5のモノリス触媒は、反応時間が経過しても活性の低下が小さく、耐久性が極めて高いことが確認された(図1B)。さらに、実施例6～10のモノリス触媒は、比較例1の比較用モノリス触媒に比べて、各反応時間でのH₂発生濃度が高く、実施例1～2のモノリス触媒と同様に、耐久性が高いことが確認された(図1C)。なお、比較例2～3の比較用モノリス触媒は、反応時間の経過による活性の低下が

最も顕著であった（図 1 A）。

[0124] これらの結果から、実施例 1～10 のモノリス触媒は、初期状態の E 2 O 燃料水蒸気改質反応活性、及び、その耐久性のいずれも高いこと、特に、実施例 3～5 のモノリス触媒は、その耐久性が極めて高いことが確認され、十分に優れた触媒活性を発揮することが確認された。

[0125] [複合酸化物担体の表面分析]

実施例 1～2、6～10 及び比較例 1～3 において得られた複合酸化物担体の表面分析を、X 線光電子分光法（XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy）により行った。XPS 装置として走査型 X 線光電子分光分析装置（アルバック・ファイ社製、「Quantum-2000」）を使用し、X 線源に Al K α を適用し、光電子取出角 : 45°、分析領域 : 800 μ m $\times$ 500 μ m、パスエネルギー : 26 eV、エネルギーステップ : 0.1 eV の条件で X 線光電子スペクトル（XPS）を測定した。表面組成は Al 2p、Ce 3d、Zr 3d、Ce 以外の希土類元素の 3d のピークを用いて算出した。その結果を表 1 に示す。なお、参考として表 1 には担体全体の組成（仕込値）を併記した。

[0126]

[表1]

	希土類 元素	担体のXPS表面組成 [at%]				担体の全体組成 [at%]				Al組成の比 (表面/全体)
		Al	Ce	Zr	希土類	Al	Ce	Zr	希土類	
実施例1	Pr	59.2	30.4	6.7	3.7	27.0	57.5	9.1	6.4	2.19
実施例2	Nd	56.7	31.1	7.2	5.1	27.0	57.5	9.1	6.4	2.10
実施例6	Sm	60.5	25.5	9.3	4.7	27.0	57.5	9.1	6.4	2.24
実施例7	Gd	54.5	24.8	8.0	12.7	27.0	57.5	9.1	6.4	2.02
実施例8	Tb	55.2	25.8	8.8	10.3	27.0	57.5	9.1	6.4	2.04
実施例9	Dy	57.7	24.1	11.6	6.6	27.0	57.5	9.1	6.4	2.14
実施例10	Yb	50.6	23.4	12.3	13.7	27.0	57.5	9.1	6.4	1.88
比較例1	----	52.0	38.8	9.2	----	28.8	61.4	9.8	----	1.80
比較例2	Pr	30.2	56.2	8.0	5.6	27.0	57.5	9.1	6.4	1.12
比較例3	Nd	29.6	56.7	8.1	5.6	27.0	57.5	9.1	6.4	1.10

表1に示した実施例1～2、6～10の結果と比較例1～3の結果との比較から明らかなように、実施例1～2、6～10の水蒸気改質触媒の複合酸化物担体は、表面のAl組成が試料全体よりも著しく高くなっていることが確認された。

[0127] なお、これらの結果は、実施例1～2、6～10の複合酸化物担体では、セリア、ジルコニア及び他の希土類酸化物からなる複合酸化物の結晶粒子の

周りに、アルミナの微細な粒子が配置していることを示すものと考えられる。セリア、ジルコニア及び他の希土類酸化物からなる複合酸化物は、還元雰囲気では粒成長しやすく、活性試験時の前処理時（最高600℃）でも粒成長してしまう可能性がある。したがって、実施例1～2、6～10の触媒では、活性試験時のセリア、ジルコニア及び他の希土類酸化物からなる複合酸化物の粒成長がアルミナの障壁効果により抑制されたことが、初期状態で高い性能を示した原因の一つであると考えられる。また、実施例3～5の触媒についても、複合酸化物担体が実施例1の複合酸化物担体と同じものであることから、同様の理由により、初期状態で高い性能を示したと考えられる。

[0128] [水素－昇温還元試験（H₂－TPR試験）]

実施例1～4、6～8において得られた水蒸気改質触媒及び比較例1～3において得られた比較用水蒸気改質触媒（初期状態）について、水素－昇温還元試験（H₂－TPR試験、Hydrogen Temperature Programmed Reduction）を行った。

[0129] このようなH₂－TPR試験においては、まず、各モノリス触媒試料の中のモノリス基材にコートされている粉末状態の触媒を掻き落として、試験用触媒粉末を得た。次に、得られた試験用触媒粉末約40mgを、固定床流通式反応装置（ヘンミ計算尺社製、商品名「TP5000」）の石英反応管（内径10mm）に充填し、酸化前処理として、試験用触媒粉末に対してO₂（60容量％）／Ar（残部）からなる混合ガス（A）を50mL／分の条件で供給して触媒の床温を60℃／分の昇温速度で300℃まで昇温し、前記混合ガス（A）を50mL／分で供給しながら300℃で20分間保持する処理を施した。次いで、前記混合ガス（A）で触媒の床温が室温になるまで冷却し、その後、供給ガス種をAr（100容量％）からなるガス（B）に切り替えて、ガス（B）を50mL／分の供給速度で30分間供給する処理（パージ処理）を施した。次に、供給ガス種をH₂（1容量％）／Ar（残部）からなる混合ガス（C）に切り替えて、混合ガス（C）を50mL／分の供給速度で5分間供給した後、混合ガス（C）を供給しながら触媒の床温を2

0℃／分の昇温速度で30℃から810℃まで昇温した。そして、このような昇温中における出ガス中のH₂濃度を四重極型質量分析計（QMS：Quadrupole Mass Spectrometer、Qマス）を用いて測定した。出ガス中のH₂濃度（％）と温度（℃）との関係を示すグラフとして、初期状態の実施例1～4、6～8及び比較例1～3で得られた水蒸気改質触媒のH₂-TPRスペクトルを図2A～図2Dに示す。図2Aは初期状態の実施例1～2及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒のH₂-TPRスペクトル（出ガス中のH₂濃度と温度との関係を示すグラフ）、図2Bは初期状態の実施例3～4及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒のH₂-TPRスペクトル（出ガス中のH₂濃度と温度との関係を示すグラフ）、図2Cは初期状態の実施例6～8及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒のH₂-TPRスペクトル（出ガス中のH₂濃度と温度との関係を示すグラフ）、図2Dは初期状態の比較例1～3で得られた水蒸気改質触媒のH₂-TPRスペクトル（出ガス中のH₂濃度と温度との関係を示すグラフ）である。なお、H₂の消費が開始される温度から触媒中のRh活性種の還元され易さが分かり、H₂の消費量からRh活性種の還元量が分かる。また、H₂-TPR試験では、約40℃～約200℃の温度範囲でH₂消費が観察された。これは酸化前処理で酸化されたRhが還元されたことによるものと考えられる。H₂消費量及びH₂消費中心温度を算出した結果を表2に示す。なお、H₂消費中心温度とは、全体のH₂消費量の50％のH₂が消費されるとき温度である。

[0130]

[表2]

	H ₂ 消費量 [mmol/g]	H ₂ 消費中心温度 [°C]
実施例1	0.37	63
実施例2	0.29	59
実施例3	0.50	66
実施例4	0.44	68
実施例6	0.31	61
実施例7	0.34	61
実施例8	0.36	65
比較例1	0.47	71
比較例2	1.07	106
比較例3	0.84	104

図2A～図2D及び表2に示した実施例1～4、6～8の結果と比較例1～3の結果との比較から明らかなように、実施例1～4、6～8の水蒸気改質触媒は、触媒中の活性種Rhが還元されやすい状態であることが確認された。すなわち、実施例1～4、6～8の水蒸気改質触媒は、比較例1～3の比較用水蒸気改質触媒と比べて低温でRhが還元されており、Rhが還元されやすい状態であることが分かる。したがって、実施例1～4、6～8の水蒸気改質触媒では、白金族金属であるRhが水蒸気改質反応活性に有効なメタル状態になりやすいことが、初期状態で高い性能を示した原因の一つであると考えられる。

[0131] [酸素－昇温脱離試験（O₂－TPD試験）]

実施例1～10において得られた水蒸気改質触媒及び比較例1～3において得られた比較用水蒸気改質触媒（初期状態）について、酸素－昇温脱離試験（O₂－TPD試験、Oxygen Temperature Programmed Desorption）を行った。

[0132] このようなO₂－TPD試験においては、まず、各モノリス触媒試料の中のモノリス基材にコートされている粉末状態の触媒を掻き落として、試験用触媒粉末を得た。次に、得られた試験用触媒粉末約160mgを、昇温脱離分

析装置（ヘンミ計算尺社製、商品名「TP5000」）に充填し、先ず、前処理として、試験用触媒粉末に O_2 ガス（ O_2 ：100容量%）を20mL／分で供給しながら600℃で20分間加熱した後、供給ガス種をArガス（Ar：100容量%）に切り替えてArガスを20mL／分の供給速度で600℃で10分間供給する処理（パージ処理）を施し、その後Arガスで触媒の床温が室温200℃になるまで冷却した。次に、酸化処理として、 O_2 ガス（ O_2 ：100容量%）を20mL／分で供給しながら200℃で20分間加熱した後、 O_2 ガスで触媒の床温が室温になるまで冷却し、その後、供給ガス種をArガス（Ar：100容量%）に切り替え、Arガスを20mL／分の供給速度で30分間供給する処理（パージ処理）を施した。次いで、Arガスを20mL／分の供給速度で供給しながら、20℃／分の昇温速度で昇温し、30から850℃までの間において、このような昇温中における前記触媒を通過した出ガス中に含まれる O_2 の量（ O_2 濃度）を四重極型質量分析計（QMS：Quadrupole Mass Spectrometer、Qマス）を用いて測定した。出ガス中の O_2 濃度（%）と温度（℃）との関係を示すグラフとして、初期状態の実施例1～10及び比較例1～3で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトルを図3A～図3Eに示す。図3Aは初期状態の実施例1～2及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）、図3Bは初期状態の実施例3～5及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）、図3Cは初期状態の実施例6～8及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）、図3Dは初期状態の実施例9～10及び比較例1で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）、図3Eは初期状態の比較例1～3で得られた水蒸気改質触媒の O_2 -TPDスペクトル（出ガス中の O_2 濃度と温度との関係を示すグラフ）である。また、 O_2 -TPD試験では、約150℃～約500℃の低温範囲及び約550℃以上

の高温範囲で2つの O_2 脱離ピークがされた。高温側の O_2 脱離ピークは複合酸化物の結晶粒子内からの酸素放出と考えられる。一方、低温側の O_2 脱離ピークについては詳細は不明であるが、温度が高くなると4価から3価が安定になることが知られている酸化プラセオジムが含まれている実施例1及び3～5で大きいピークが得られたことから、これも複合酸化物担体の結晶粒子内からの酸素放出によるものと考えられる。これらのピークから、その面積を積分することにより、低温側と高温側の O_2 脱離量を算出した。その結果を表3に示す。

[0133] [表3]

	O_2 脱離量 [$\mu\text{mol/g}$]	
	低温側	高温側
実施例1	13.9	1.5
実施例2	7.5	18.4
実施例3	24.5	0.5
実施例4	25.2	4.6
実施例5	20.9	4.6
実施例6	4.2	13.0
実施例7	7.0	9.0
実施例8	18.2	17.5
実施例9	9.1	15.2
実施例10	7.7	15.6
比較例1	3.0	15.6
比較例2	2.4	0.3
比較例3	2.0	1.0

図3A～図3E及び表3に示した実施例1～10の結果と比較例1～3の結果との比較から明らかなように、実施例1、3～5及び8の水蒸気改質触媒は、低温側で複合酸化物担体から多くの酸素を放出していることが確認された。更に実施例2の水蒸気改質触媒は高温側で複合酸化物担体から多くの酸素を放出していることが確認された。したがって、実施例1～10の水蒸気改質触媒では、複合酸化物担体の結晶粒子内から放出される酸素が析出し

た炭素質物質を酸化除去するため、高い耐久性能を示した原因であると考えられる。特に、実施例3～5の水蒸気改質触媒では、低温側で非常に多くの酸素を放出していることから、複合酸化物担体の結晶粒子内から放出される酸素が析出した炭素質物質を酸化除去する能力が非常に高いため、極めて高い耐久性能を示した原因であると考えられる。

[0134] 以上説明したように、本開示によれば、酸素ガスが存在しない環境や水蒸気と炭素とのモル比（S／C）が低い条件においてもコーキングが十分に起こりにくく、高温下に曝されても高い活性を保持することができ、炭化水素類からなる燃料を水蒸気によって効率的に改質して水素を生成させることが可能となる。

[0135] したがって、本開示の水蒸気改質触媒は、炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質反応における触媒活性が高く、耐コーキング性にも優れ、高温下に曝されても高い活性を示すため、自動車等の内燃機関において炭化水素類からなる燃料を使用した場合に、これを水蒸気により改質して水素を生成させる際の触媒等として有用である。

[0136] 本開示は、実施例に準拠して記述されたが、本開示は当該実施例や構造に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

請求の範囲

- [請求項1] アルミナ、セリア及びジルコニアと、セリア以外の希土類酸化物と、を含有する複合酸化物担体と、
 該複合酸化物担体に担持された白金族金属からなる群から選択される少なくとも1種の第一の金属元素と、
 を備えており、
 前記複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成が、前記複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成の1.5倍以上である、炭化水素類からなる燃料を水蒸気により改質するための水蒸気改質触媒。
- [請求項2] 前記複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成は、X線光電子分光測定により提供され、
 前記複合酸化物担体のアルミニウムの表面組成および前記複合酸化物担体全体のアルミニウムの組成は、a t %にて規定される請求項1に記載の水蒸気改質触媒。
- [請求項3] 前記セリア以外の希土類酸化物が、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、及び酸化イッテルビウムからなる群から選択される少なくとも1種である請求項1または2に記載の水蒸気改質触媒。
- [請求項4] 前記セリア以外の希土類酸化物が、酸化プラセオジウム、酸化テルビウム、及び酸化イッテルビウムのうちの少なくとも1種である請求項3に記載の水蒸気改質触媒。
- [請求項5] 前記複合酸化物担体中のセリアの含有量が50～95質量%である請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の水蒸気改質触媒。
- [請求項6] 前記複合酸化物担体中のセリアと、ジルコニア及びセリア以外の希土類酸化物のうちの少なくとも1種とが、少なくとも一部が互いに固溶した固溶体を形成している請求項1～5のうちのいずれか一項に記載の水蒸気改質触媒。
- [請求項7] 前記複合酸化物担体中のセリアと、ジルコニア、酸化プラセオジウム

、酸化テルビウム、及び酸化イッテルビウムのうちの少なくとも１種とが、少なくとも一部が互いに固溶した固溶体を形成している請求項 6 に記載の水蒸気改質触媒。

[請求項8] 前記第一の金属元素がロジウムである請求項 1 ～ 7 のうちのいずれか一項に記載の水蒸気改質触媒。

[請求項9] 前記複合酸化物担体に担持されたアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも１種の第二の金属元素を更に備える請求項 1 ～ 8 のうちのいずれか一項に記載の水蒸気改質触媒。

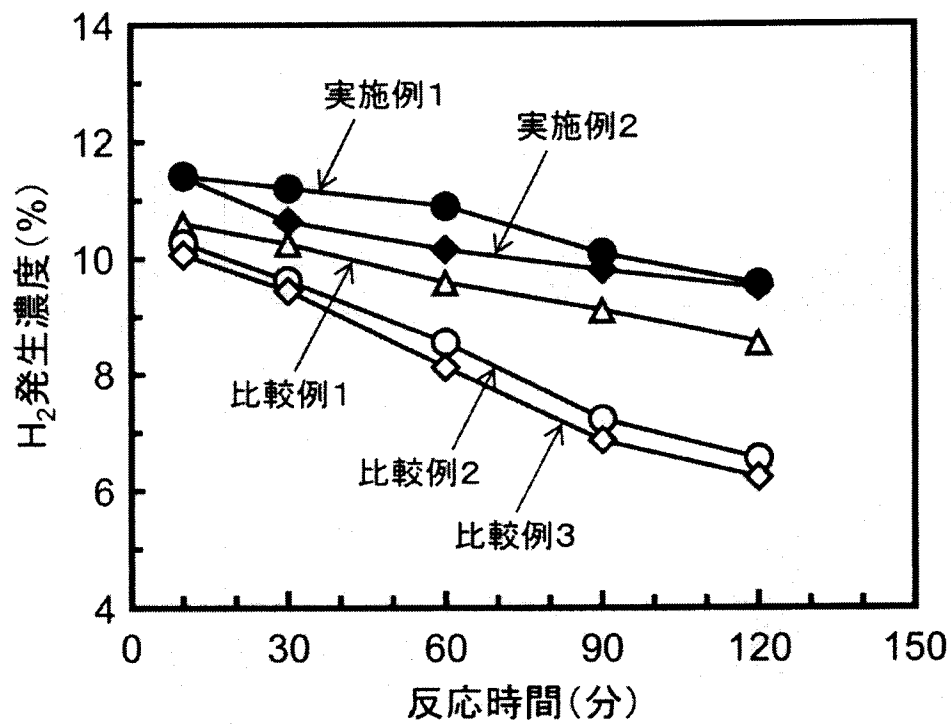
[請求項10] 前記第二の金属元素がマグネシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選択される少なくとも１種である請求項 9 に記載の水蒸気改質触媒。

[請求項11] 水蒸気の存在下で、炭化水素類からなる燃料を請求項 1 ～ 10 のうちのいずれか一項に記載の水蒸気改質触媒に接触させる炭化水素類からなる燃料の水蒸気改質方法。

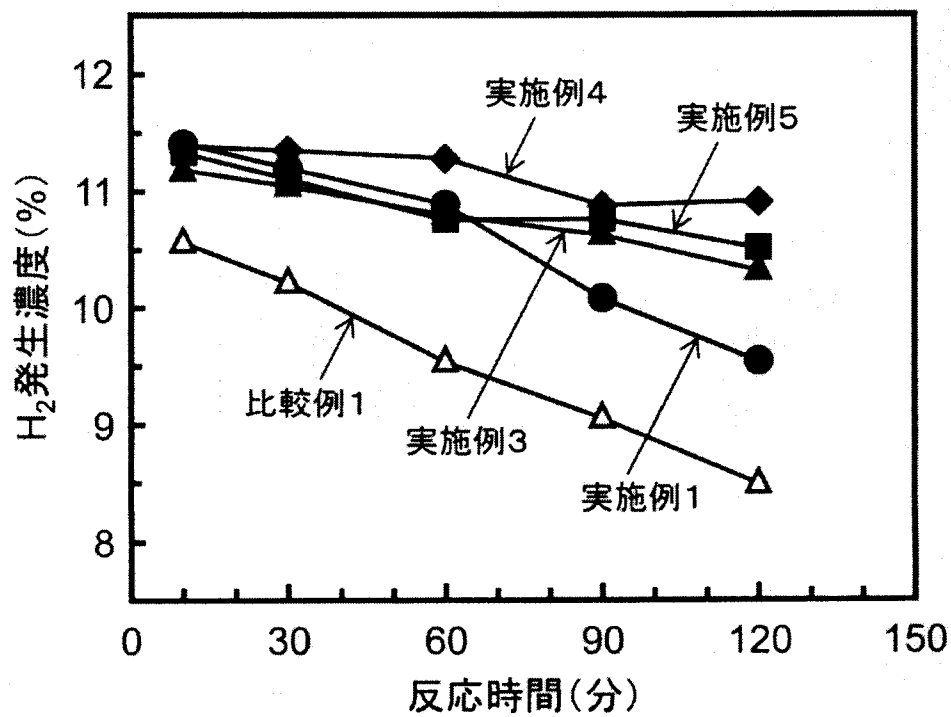
[請求項12] 前記燃料がエタノールとガソリンとの混合燃料である請求項 11 に記載の水蒸気改質方法。

[請求項13] 請求項 1 ～ 10 のうちのいずれか一項に記載の水蒸気改質触媒を備える水蒸気改質反応装置。

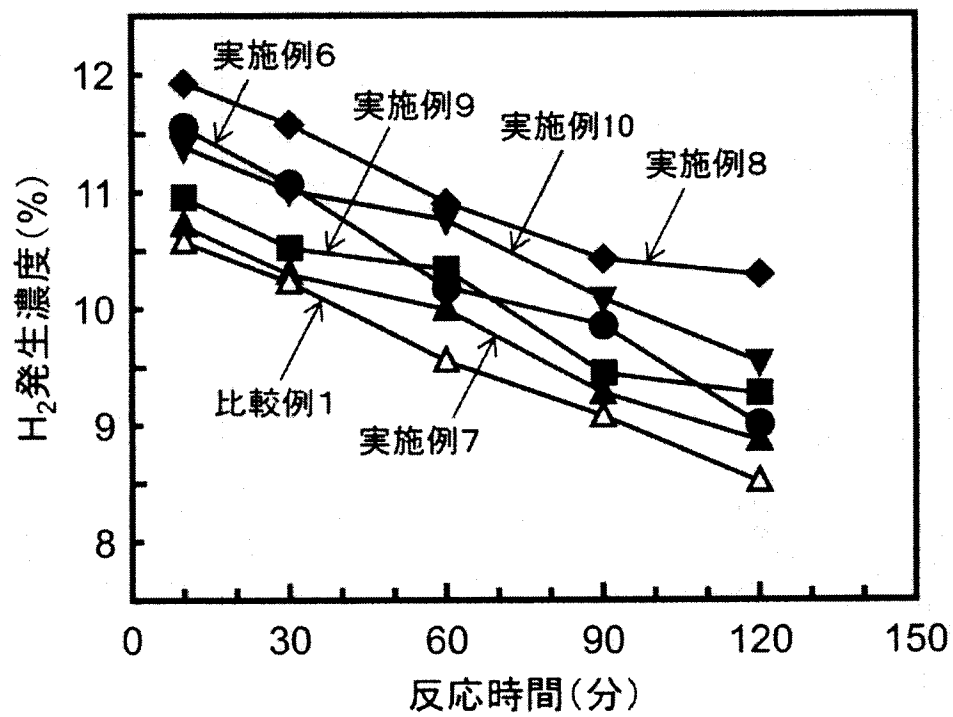
[図1A]



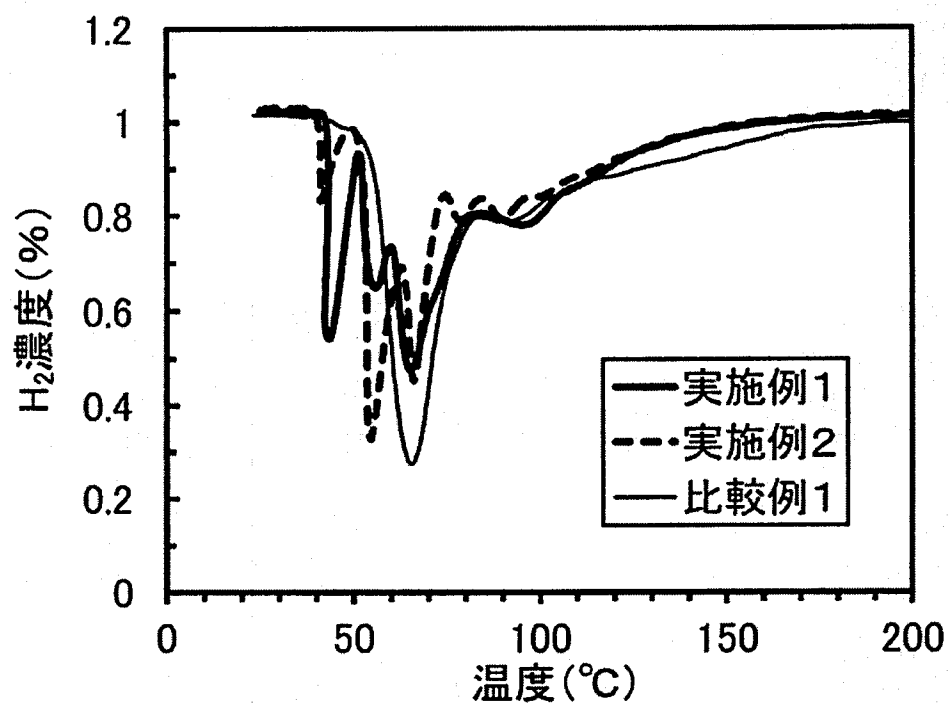
[図1B]



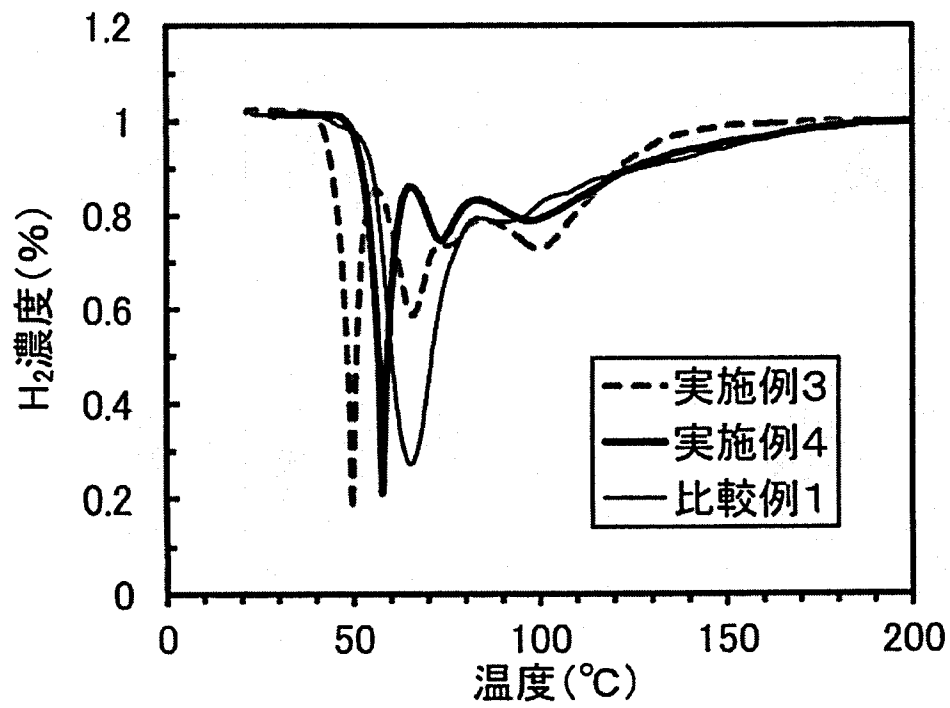
[図1C]



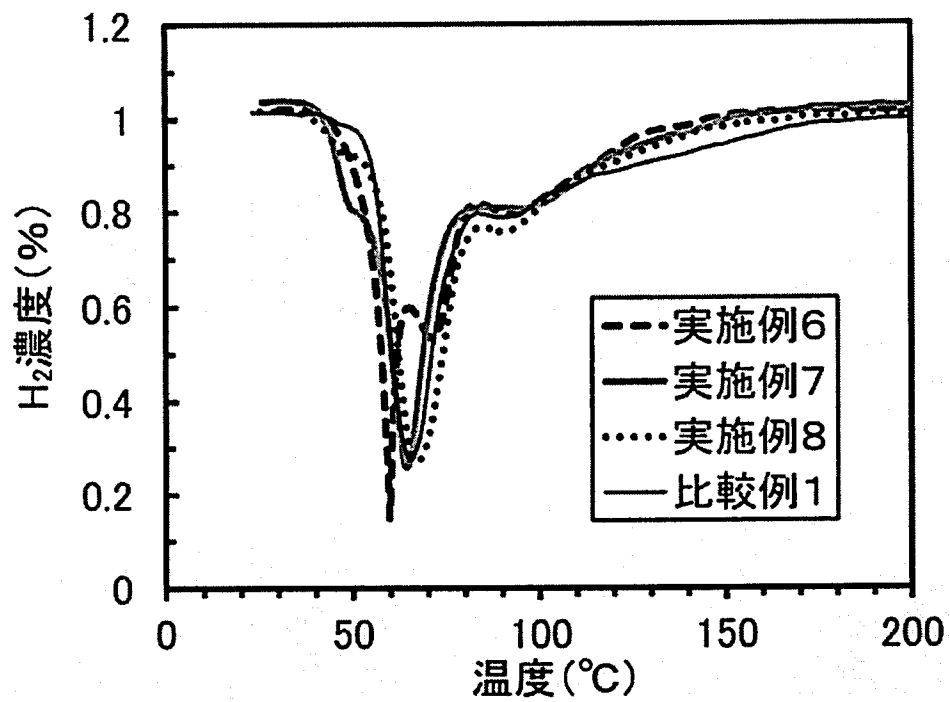
[図2A]



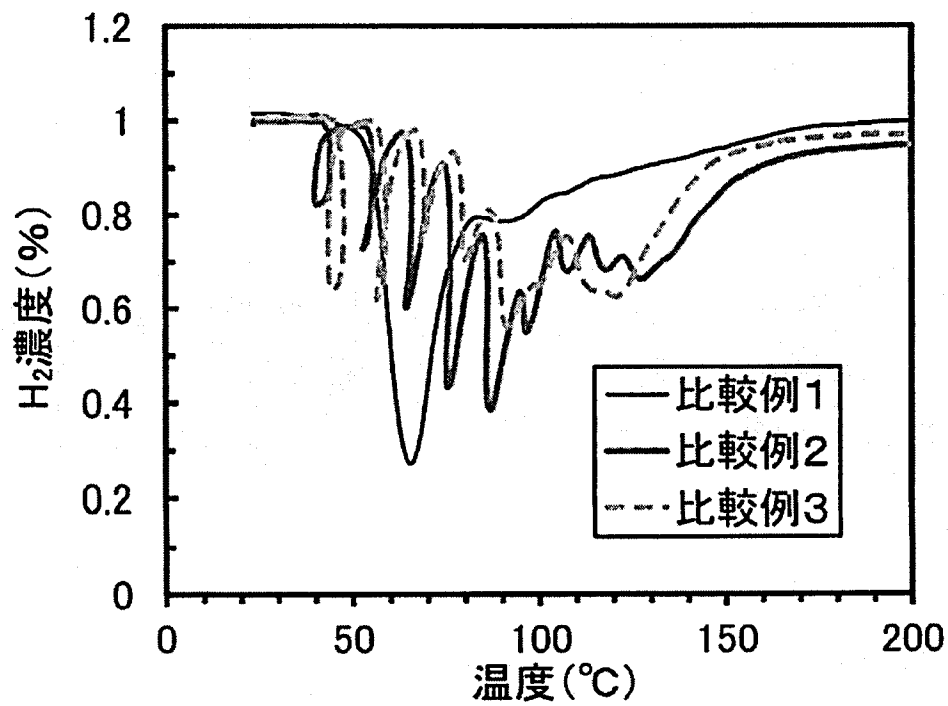
[図2B]



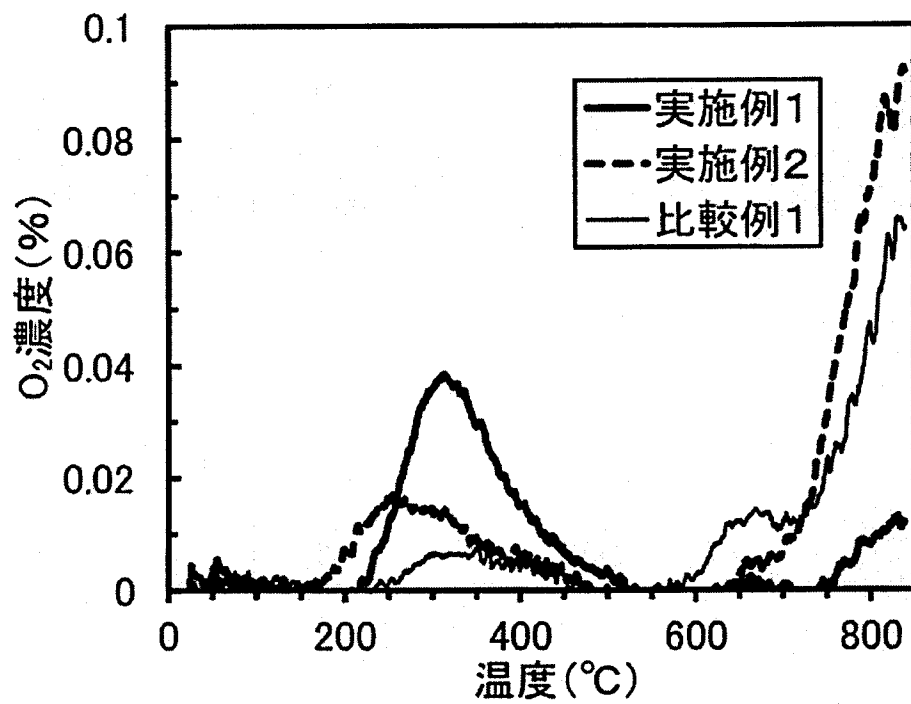
[図2C]



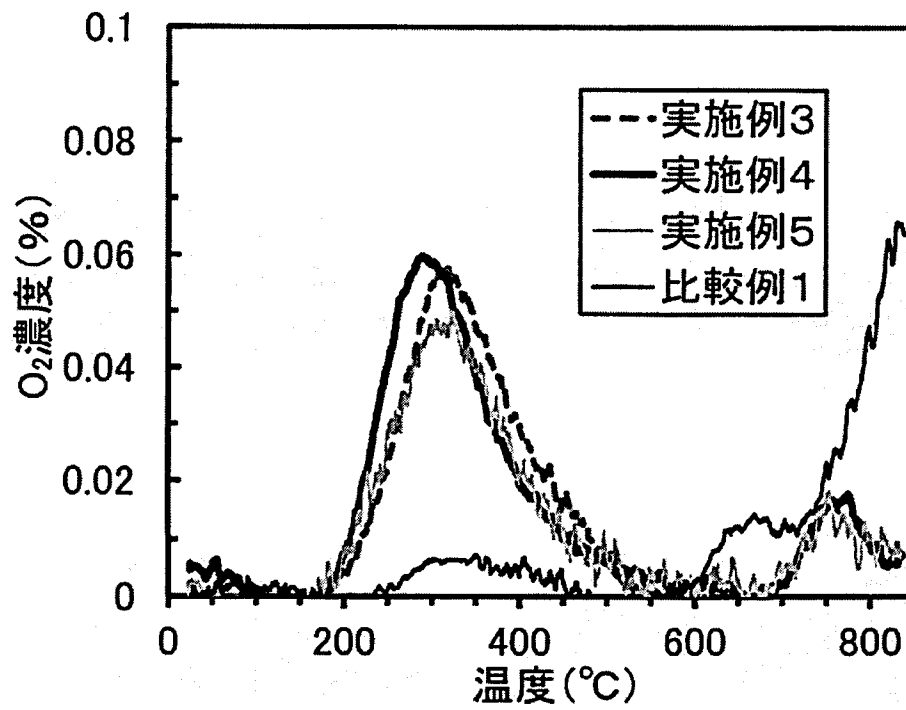
[図2D]



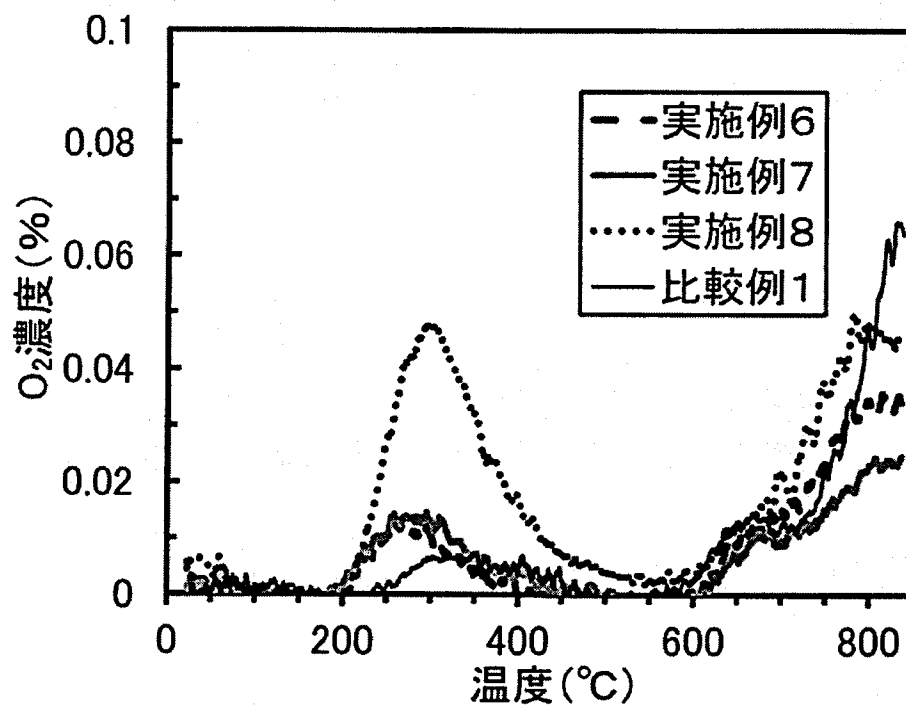
[図3A]



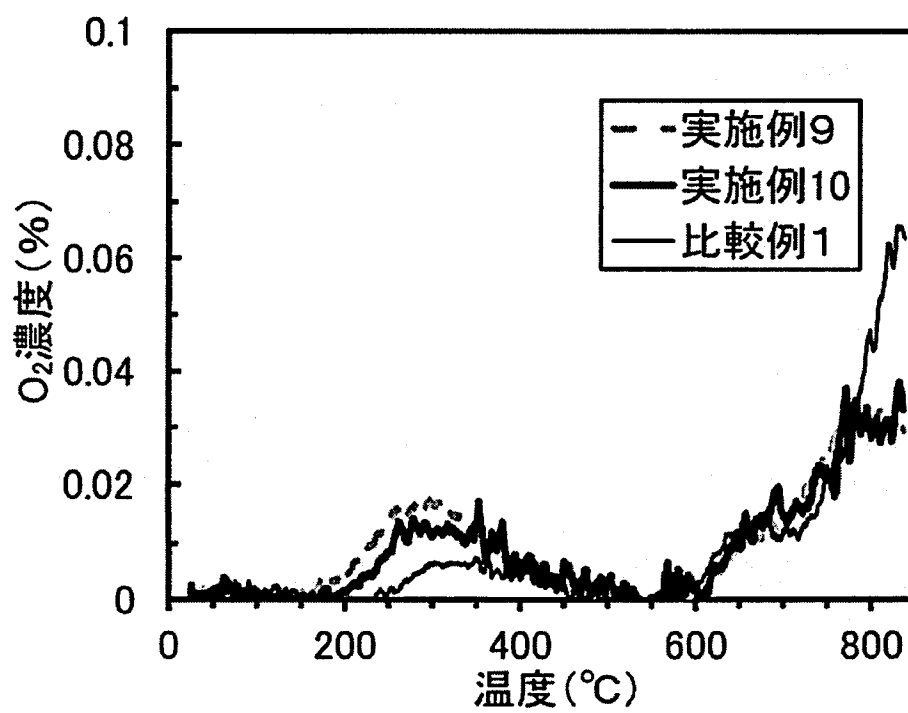
[図3B]



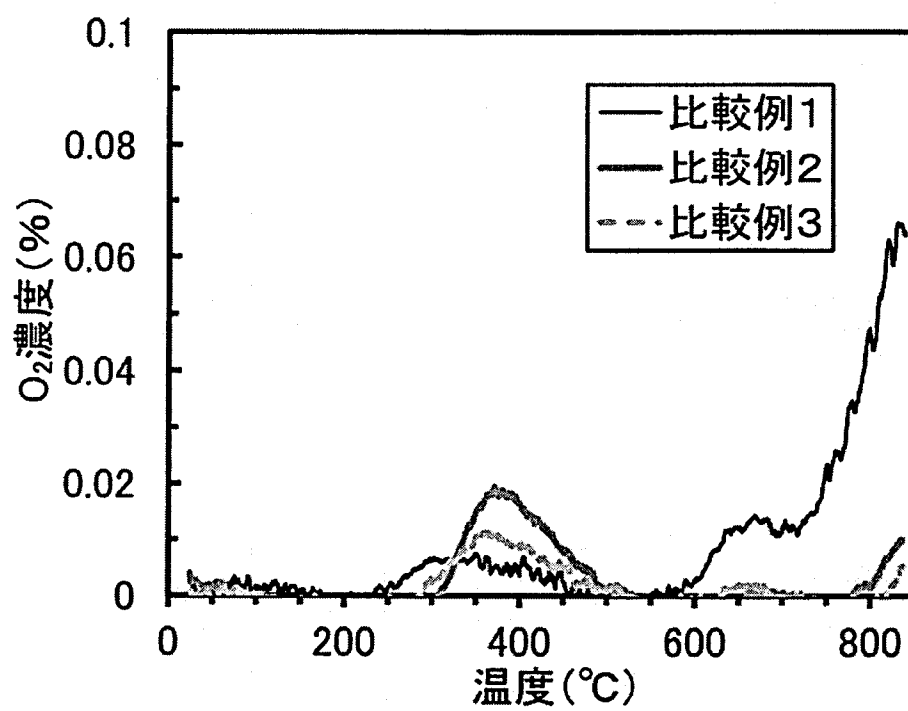
[図3C]



[図3D]



[図3E]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001112

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/63(2006.01)i, B01J37/03(2006.01)i, C01B3/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/63, B01J37/03, C01B3/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-207782 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 24 September 2010 (24.09.2010), claims; paragraphs [0009], [0017], [0031] to [0044]; example 2; paragraph [0078] (Family: none)	1-13
Y	JP 2011-517552 A (BIOeCON International Holding N.V.), 16 June 2011 (16.06.2011), paragraph [0070] & US 2011/0060148 A1 paragraph [0079] & US 2014/0039208 A1 & WO 2009/112588 A1 & EP 2100972 A1 & CA 2718145 A & CN 102027138 A & RU 2010141854 A & ES 2542981 T	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 April 2016 (19.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001112

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 06-198175 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 19 July 1994 (19.07.1994), claims; paragraph [0019] (Family: none)	6, 7, 9, 10, 12
Y	JP 2007-000703 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims; paragraphs [0039], [0051] (Family: none)	9, 10, 12
Y	JP 2003-238113 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 27 August 2003 (27.08.2003), claims; paragraphs [0001], [0016]; example 2 (Family: none)	12
A	JP 2007-054685 A (Toda Kogyo Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), the entire specification (Family: none)	1-13
A	JP 2006-036556 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 09 February 2006 (09.02.2006), the entire specification & US 2007/0104950 A1 & WO 2006/009327 A1 & EP 1687083 A & KR 10-2007-0004749 A & CN 1905936 A	1-13
A	JP 2010-528834 A (Corning Inc.), 26 August 2010 (26.08.2010), the entire specification & US 2010/0298131 A1 & WO 2008/153826 A2 & EP 2155383 A & CN 101314128 A & TW 200948709 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J23/63(2006.01)i, B01J37/03(2006.01)i, C01B3/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J23/63, B01J37/03, C01B3/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-207782 A (株式会社豊田中央研究所) 2010.09.24, 特許請求の範囲, [0009], [0017], [0031]-[0044], 実施例2, [0078] (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2011-517552 A (バイオイーコン インターナショナル ホールディング エヌ. ブイ.) 2011.06.16, [0070] & US 2011/0060148 A1, [0079] & US 2014/0039208 A1 & WO 2009/112588 A1 & EP 2100972 A1 & CA 2718145 A & CN 102027138 A & RU 2010141854 A & ES 2542981 T	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

19.04.2016

国際調査報告の発送日

10.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡田 隆介

4 G

3 4 4 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 06-198175 A (株式会社豊田中央研究所) 1994. 07. 19, 特許請求の範囲, [0019] (ファミリーなし)	6, 7, 9, 10, 12
Y	JP 2007-000703 A (三菱重工業株式会社) 2007. 01. 11, 特許請求の範囲, [0039], [0051] (ファミリーなし)	9, 10, 12
Y	JP 2003-238113 A (日産自動車株式会社) 2003. 08. 27, 特許請求の範囲, [0001], [0016], 実施例 2 (ファミリーなし)	12
A	JP 2007-054685 A (戸田工業株式会社) 2007. 03. 08, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2006-036556 A (株式会社豊田中央研究所) 2006. 02. 09, 明細書全体 & US 2007/0104950 A1 & WO 2006/009327 A1 & EP 1687083 A & KR 10-2007-0004749 A & CN 1905936 A	1-13
A	JP 2010-528834 A (コーニング インコーポレイテッド) 2010. 08. 26, 明細書全体 & US 2010/0298131 A1 & WO 2008/153826 A2 & EP 2155383 A & CN 101314128 A & TW 200948709 A	1-13