

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5377975号
(P5377975)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B	3/26	(2006.01)	CO1B 3/26
BO1J	23/36	(2006.01)	BO1J 23/36 M
BO1J	23/42	(2006.01)	BO1J 23/42 M
BO1J	23/44	(2006.01)	BO1J 23/44 M
BO1J	23/46	(2006.01)	BO1J 23/46 M

請求項の数 18 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-547362 (P2008-547362)	(73) 特許権者	508180518
(86) (22) 出願日	平成18年12月18日(2006.12.18)		ヴァイレント エナジー システムズ インク.
(65) 公表番号	特表2009-521387 (P2009-521387A)		アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 53704, マディソン, アンダーソンストリート 3571
(43) 公表日	平成21年6月4日(2009.6.4)	(74) 代理人	100096024
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/048030		弁理士 柏原 三枝子
(87) 国際公開番号	W02007/075476	(74) 代理人	100125520
(87) 国際公開日	平成19年7月5日(2007.7.5)		弁理士 高橋 剛一
審査請求日	平成21年10月21日(2009.10.21)	(74) 代理人	100155310
(31) 優先権主張番号	60/752,485		弁理士 柴田 雅仁
(32) 優先日	平成17年12月21日(2005.12.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒、および含酸素化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

含酸素炭化水素の改質方法であって：

チタニアおよびバナジウムからなる群から選択した材料で、炭素を含む水溶性安定担体を修飾するステップと；

水と、全供給原料溶液のうち少なくとも20重量%の含酸素炭化水素とを含む供給原料を、水素ガスおよび1ないし8個の炭素原子を有するアルカンを効率的に生成するような反応温度および反応圧力の条件下で改質触媒と接触させるステップと；

を具え、前記含酸素炭化水素が少なくとも1つの酸素原子を有し、前記改質触媒が前記水溶性安定担体上に、レニウムとVII族の遷移金属とを含むことを特徴とする含酸素炭化水素の改質方法。

【請求項2】

前記改質触媒を用いる前記水素ガスへの変換が、同様の供給原料溶液および同様のレニウムのない触媒を用いる水素ガスへの変換よりも多いことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記改質触媒を用いる前記アルカンへの変換が、同様の供給原料溶液および同様のレニウムのない触媒を用いるアルカンへの変換するよりも多いことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記担体が活性炭素を含み、レニウムと、前記活性炭素上の少なくとも1つのV I I族の遷移金属と、の組み合わせが、Pt、Ru、Rh、Re、Pd、IrまたはNiを含む一元金属原子性触媒と比較して、含酸素炭化水素の改質活性を大幅に改善することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記水溶性安定担体が活性炭素を含み、レニウムと、前記少なくとも1つのV I I族の遷移金属との組み合わせが、炭素触媒上のPt / Feと比較して、前記含酸素炭化水素の改質活性を大幅に改善することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記改質触媒が、Reと、Ir、Ni、Pd、Pt、RhおよびRuからなる群から選択された少なくとも1つの遷移金属とを含むことを特徴とする請求項1ないし5の少なくともいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項7】

前記改質触媒が、CeまたはLaをさらに含むことを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記水溶性安定担体が、炭素、ジルコニア、チタニア、セリアおよびこれらの組み合わせからなる群から選択された1つまたは複数の金属を含むことを特徴とする請求項1ないし7に記載のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記触媒中のRe対V I I I族の金属の前記原子比率が、0.25対1から10対1であり、前記触媒と前記担体の組み合わせが、0.25～10重量%のV I I I族の金属を含むことを特徴とする請求項1ないし8に記載のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項10】

前記触媒は、 $Re_{1.0}Rh_{3.8}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{1.0}$ 、 $Ni_{1.0}Re_{16.0}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{2.0}Ce_{2.0}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{1.0}Ce_{1.0}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{1.0}La_{3.0}$ および $Re_{2.5}Pt_{1.0}$ からなる群から選択されることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

前記供給原料溶液が、前記全供給原料溶液のうち少なくとも50%の前記含酸素化合物を含むことを特徴とする請求項1ないし10に記載の方法。

30

【請求項12】

前記反応温度が80ないし300°Cであり、前記反応圧力が10ないし50bar(145ないし725psi)であることを特徴とする請求項1ないし11に記載の方法。

【請求項13】

担持された水相改質触媒であって；

(a) チタニア、バナジウムまたはこれらの組み合わせに含浸させた炭素担体と；

(b) 前記炭素担体に固着された触媒組成物であって、Reと、Ir、Ni、Pd、Pt、RhおよびRuからなる群から選択された第二の金属と、炭素担体または前記触媒組成物に固着されたCeまたはLaの第三の金属とを含む触媒組成物と；

40

を含むことを特徴とする担持された水相改質触媒。

【請求項14】

前記触媒が、 $Re_{1.0}Rh_{3.8}$ 、 $Ni_{1.0}Re_{16.0}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{2.0}Ce_{2.0}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{1.0}Ce_{1.0}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{1.0}La_{3.0}$ および $Re_{2.5}Pt_{1.0}$ からなる群から選択されることを特徴とする請求項13に記載の水相改質触媒。

【請求項15】

(a) レニウム、V I I I族の金属、CeまたはLaを含む改質触媒と；

(b) 水素、メタン、二酸化炭素、ならびに、エタンおよびプロパンからなる群から選択される1つまたは複数の化合物を含むガス相と；

50

(c) 水とC₁ - C₆の含酸素炭化水素とを含む液相と ;
を含むことを特徴とする物質の組成物。

【請求項16】

前記液相が、ヘキサン、ペンタンおよびプロパンを含む有機相と、ソルビトールを含む水相とを含むことを特徴とする請求項15に記載の組成物。

【請求項17】

前記液相が、プロパンを含む有機相と、グリセロールを含む水相とを含むことを特徴とする請求項15または16に記載の組成物。

【請求項18】

前記VII族の金属が、Ir、Ni、Pd、Pt、RhおよびRuからなる群から選択される1つまたは複数の金属であることを特徴とする請求項15ないし17のいずれか1項に記載の組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、DOC NIST ATP Grant No 70NANB3H3014 およびDOE Grant No. DE-FG36-04GO14258が付与された米国政府の支援とともになされた。米国政府は、本発明において所定の権利を有する。

【0002】

本発明は、水相改質 (aqueous-phase reforming) などの改質処理を介して水素またはアルカンなどの生成物を生成する、触媒およびバイオマス由来の化合物を含む含酸素化合物の改質方法に関する。ここに開示される触媒および工程は、例えば、グリセロール、糖アルコール、糖、または、エチレングリコールおよびプロピレングリコールなどのポリオール、ならびに、炭化水素酸、の水溶液を改質するのに使用することができる。

20

【背景技術】

【0003】

エネルギーを生成するために現在使用されている原油および天然ガスなど、再生できない化石燃料は有限である。バイオマス (植物由来の原料) は、最も重要な再生可能なエネルギー源の一つである。バイオマスから燃料、化学物質、原料、および電力への変換によって、石油や天然ガスへの依存度が低下する。現在、バイオマスは、輸送用液体燃料の唯一の代替燃料である。現在、バイオマスは、農村経済の強化に使用され、輸入される油への米国の依存度を低減し、大気汚染および水質汚染、ならびに温室効果ガスの排気量を低下させる。

30

【0004】

工業部門の活力および成長を促進し維持するための重要な挑戦は、再生可能な資源から、水素など燃料を生成する効率的で環境に優しい技術を開発することである。バイオマスなどの再生可能資源からエネルギーを得ることによって、二酸化炭素、地球温暖化に影響する温室効果ガスの正味生成率が低減する。これは、バイオマス自体が、自体のライフサイクルの間に二酸化炭素を消費するためである。

40

【0005】

水相改質法 (Aqueous-Phase Reforming: APR) は、バイオマス (グリセロール、糖、糖アルコール) 由来の含酸素化合物から水素リッチな燃料ガスを生成する触媒改質プロセスである。最終的な燃料ガスは、PEM型燃料電池、固体-酸素燃料電池、内燃機関発電セット (genset) またはガスタービン発電セットを介して発電機用の燃料源として使用することができる。APRプロセスは、低温 (例えば、300°C未満) で水と含酸素化合物の反応によって、軽質炭化水素 (例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、プロパンおよびヘキサン) および/または水素を生成する。APRプロセスの重要な技術革新は、液相において改質を行うことができる点である。APRプロセスは、液体の水-気体のシフト反応が好適で、単一の化学反応器において低量の

50

一酸化炭素とともに水素を生成することができる温度（例えば、150～270℃）で行うことができる。APRプロセスの有利な点には、(i)水素リッチな流出物を効率良く精製可能な圧力（通常15～50bar）の下で反応を行うこと、(ii)水を揮発させることなく低温で水素リッチな燃料を生成し、これにより大幅にエネルギーが節約されること、(iii)水-気体のシフト反応が好適で、単一の化学反応器において、低量の一酸化炭素とともに高品質の燃料ガスを生成することのできる温度で実施すること、(iv)炭水化物が高温まで加熱された場合に通常生じる好ましくない分解反応を最小限にする温度で実施すること、(v)米国において見出された農業由来の原材料を利用すること、が含まれる。

【0006】

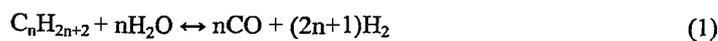
10

APRプロセスは、炭化水素の水蒸気改質を介して水素を生成するために使用されるマルチ反応器システムと比べて、化学量論的にC：O比が1：1であることを含む含酸素化合物が、単一の反応ステップにおいて比較的低温で、上記含酸素化合物から水素を生成するという熱力学的特性の有利性がある（図1参照）。図1は、Chemical Properties Handbook (C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999) から得た熱力学的データから構成されている。

【0007】

炭化水素から水素を生成する反応条件は、アルカンからCOおよびH₂を生成する水蒸気改質（反応1）、COからCO₂およびH₂を生成する水-気体のシフト反応（反応2）についての熱力学特性によって決定することができる。

20



【0008】

図1は、生成されたCO1モルあたりに標準化される、一連のアルカン（CH₄、C₂H₆、C₃H₈、C₆H₁₄）用の反応1に関連した標準的なギブズの自由エネルギーの変化を示している。アルカンの水蒸気改質は、約675Kより高い温度で熱力学的に好適（例えば、G°/RTの負値）である。C：Oが1：1の含酸素炭化水素は、反応3に従いCOおよびH₂を生成する。

30



【0009】

C：O比が1：1の関連した含酸素炭化水素は、メタノール（CH₃OH）、エチレングリコール（C₂H₄(OH)₂）、グリセロール（C₃H₅(OH)₃）、およびソルビトール（C₆H₈(OH)₆）を含む。図1において、点線は、CH₃(OH)、C₂H₄(OH)₂、C₃H₅(OH)₃およびC₆H₈(OH)₆（atm単位における圧力）の温度に対する蒸気圧に関するln(P)の値を示している。図1は、COおよびH₂を生成する含酸素炭化水素の水蒸気改質が、同数の炭素原子を有するアルカンに必要な温度よりも非常に低温で熱力学的に好適であることを示している。従って、C：Oが1：1の含酸素炭化水素の水蒸気改質は、COおよびH₂の生成のための低温ルートを提供することができるであろう。さらに、図1は、COからCO₂およびH₂への水-気体のシフト用のG°/RTの値が、比較的低温で、より好適であることを示している。従って、水-気体のシフト反応は、炭水化物の水蒸気改質が可能な場合、同様の低温において好適であるため、単一ステップの触媒プロセスを用いた含酸素化合物の水蒸気改質からH₂およびCO₂を生成することが可能である。

40

【0010】

図1は、水が存在する場合に、含酸素化合物のH₂およびCO₂への変換が、このよう

50

な低温で相当好適であることを示す一方、アルカン ($C_n H_{2n+2}$) および水を形成する H_2 および CO_2 の続く反応も、低温で相当好適である。例えば、 CO_2 および H_2 からメタンへの変換 (反応 4) についての 500 K の平行定数は、 CO_2 1 モルあたり 1010 のオーダーである。



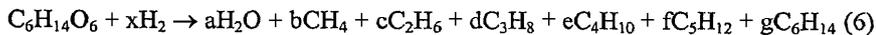
【0011】

改質反応は、水素だけでなく炭化水素を生成するのに最適化することができる。例えば、ソルビトールの改質を完全に行うのに、生成される CO_2 に 6 モルごとに対して 13 モルの水素が生成される。



【0012】

しかしながら、より熱力学的に好適な反応は、水素を消費して、水と炭化水素の混合物を生成する。



【0013】

図 2 に示されるように、メタン、エタン、およびヘキサンの生成に関する各々の反応は、グラフに示された温度範囲の全体に亘ってすべて熱力学的に好ましい (例えば、 $G^\circ / RT < 0$)。さらに、これらの炭化水素の生成は、ソルビトールと水の反応から水素を生成するよりも好適である。プロパン、ブタン、およびペンタンの形成に関する熱力学は、同族列内 (エタンとヘキサンとの間) に容易に適用されるが、明確にするために、このようなトレースは、図 2 から省略した。このように、全体は後述するが、本発明の反応は、水素ではなくほとんど炭化水素のみを含有する生成混合物を算出するように最適化することができる。図 2 は、*Chemical Properties Handbook* (C.L. Yaws, McGraw Hill, 1999) から得た熱力学的データから構成されている。

【0014】

本明細書に参考として組み込まれている、*Cortright*らに付与された米国特許第 6,699,457 号、ならびに公開された米国出願公開番号 US 2005/0207971 A1 (2005 年 5 月 9 日に出願され、出願番号 11/124,717) は、10% までのグリセロール、グルコース、ソルビトールを含む原材料を水素に変換する例を含み、含酸素炭化水素反応物から水素を生成する方法を開示している。この方法は、蒸気相または凝縮された液相において、実施することができる。この方法は、金属含有触媒の存在下で、水と、少なくとも 2 つの炭素原子を含む水溶性含酸素炭化水素と、の反応ステップを含む。この触媒は、VIII 族の遷移金属、その合金、およびその混合物からなる群から選択された金属を含む。この開示された方法は、従来のアルカンの水蒸気改質において使用される温度よりも低温で実施可能である。

【0015】

本明細書に参考として組み込まれる、*Cortright*らに付与された米国特許第 6,953,873 号は、グリセロール、グルコースまたはソルビトールなど、含酸素炭化水素反応器から炭化水素を生成する方法を開示している。この方法は、蒸気相または凝縮された液相において (好ましくは、凝縮された液相において)、実施することができる。この方法は、金属含有触媒の存在下で、水と、少なくとも 2 つの炭素原子を含む水溶性含酸素炭化水素と、の反応ステップを含む。この触媒は、VIII B 族の遷移金属、その合金、およびその混合物からなる群から選択された金属を含む。これらの金属は、酸性を示す担体に担持されることが可能であるか、または、反応が、酸性の pH で液相の条件下で行わ

10

20

30

40

50

れる。開示された方法は、バイオマス由来の含酸素化合物と水の液相反応によって、炭化水素を生成可能である。

【0016】

本明細書に参考として組み込まれている、C o r t r i g h tらに付与された米国特許第6,964,757号および6,964,758号は、メタノール、グリセロール、糖（例えば、グルコースおよびキシロース）、または糖アルコール（例えば、ソルビトール）など、含酸素炭化水素反応物から水素を生成する方法を開示している。この方法は、凝縮された液相において行われる。この方法は、金属含有触媒の存在下で、水と、少なくとも2つの炭素原子を含む水溶性含酸素炭化水素と、の反応ステップを含む。この触媒は、VIII族の遷移金属、その合金、およびその混合物からなる群から選択された金属を含む。この開示された方法は、従来のアルカンの水蒸気改質において使用される温度よりも低温で実施可能である。

10

【0017】

N o v o t n yらに付与された米国特許第4,223,001号は、液相において、均質なロジウム含有触媒（ $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ）などVIII族の金属を含む触媒を用いて、メタノールまたはエチレングリコールなど、水溶性アルコールを含む水溶性原材料から水素を生成する方法を開示している。

【0018】

C o r t r i g h tらは、3%を超えるPt/ Al_2O_3 での水相改質を介して、含酸素化合物、メタノール、エチレングリコール、グリセロール、ソルビトールおよびグルコースの変換を開示している。反応温度は、498~538 Kの範囲、システム圧力は、29~56 barの範囲、および供給濃度は、1重量%の含酸素化合物を供給する（C o r t r i g h t, R. D. ; D a v d a, R. R. ; D u m e s i c J. A. : N a t u r e, Vol. 418, p. 964, 2002.）

20

【0019】

D a v d aらは、珪素担持金属触媒に10重量%のエチレングリコール溶液の水相改質の反応速度の研究を記載している。この研究に関する反応温度は、483~493 Kであり、反応圧力は、22 barであった。この論文から、これらの触媒の全体の触媒活性は、次のような順：Pt~Ni>Ru>Rh~Pd>Irになることが示された（D a v d a, R. R. ; S h a b a k e r J. W. ; H u b e r, G. W. ; C o r t r i g h t, R. D. ; D u m e s i c, J. A. ; A p p l. C a t. B: E n v i r o n m e n t a l, Vol 43, p 13, 2003.）

30

【0020】

S h a b a k e rらは、 TiO_2 、 Al_2O_3 、活性炭素、 SiO_2 、 $SiO_2 - Al_2O_3$ 、 ZrO_2 、 CeO_2 およびZnOに担持されたプラチナブラックおよびプラチナに10重量%のエチレングリコール溶液の水蒸気改質の反応速度について記載している。反応温度は、483~498 K、および反応圧力は、22.4~29.3 barであった。水相改質によって、水素生成の高い活性は、 TiO_2 、炭素および Al_2O_3 に担持されたプラチナブラックおよびプラチナで観察され、中程度の水素生成の触媒活性は、 $SiO_2 - Al_2O_3$ および ZrO_2 に担持されたプラチナで示され、比較的低い触媒活性は、 CeO_2 、ZnOおよび SiO_2 に担持されたプラチナによって示された。 Al_2O_3 およびより少ない拡張 ZrO_2 に担持されたプラチナは、エチレングリコールの水相改質から水素および二酸化炭素の生成に高い選択性を示した。S h a b a k e r, J. W. ; H u b e r, G. W. ; D a v d a, R. R. ; C o r t r i g h t, R. D. ; D u m e s i c, J. A. ; (C a t a l y s i s L e t t e r, Vol. 88, p. 1, 2003.）

40

【0021】

D a v d aらは、3%のPt/ Al_2O_3 触媒を超えるエチレングリコールの水相改質を介して、低濃度の一酸化炭素を伴う水素を生成するのに好ましい反応条件を開示している。反応温度は、498~512 Kの範囲、システム圧力は、25.8~36.2 bar

50

の範囲、エチレン供給濃度は、2～10重量%である(Davda, R. R.; Dumesic, J. A.; Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 42, p. 4068, 2003)。

【0022】

Huberらは、同時供給(co-feed)として添加される水素の量を変化させながら、プラチナベースの触媒にC1からC6のアルカンを生成するソルビトールの反応を開示している。この論文においては、プラチナは、アルミナもしくはシリカアルミナに充填される。この論文は、金属触媒水素添加反応が続く酸触媒脱水反応を含む二重機能ルート(bi-functional route)を介して、上記処理に関する機構を開示している。反応温度は、498～538K、圧力は、25.8～60.7bar、供給濃度は、5重量%ソルビトールである(Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A.; Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 43, p. 1549, 2004)。

10

【0023】

Davdaらは、含酸素化合物の水相改質を再検討している。担体、担持される金属、反応条件および反応器の構成の効果について検討した。含酸素化合物の濃度は、この論文では10%未満であった(Davda, R. R.; Shabaker, J. W.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A.; Appl. Catal. B: Environmental, Vol 56, p. 171, 2005)。

【0024】

Huberらは、498Kおよび538Kで、エチレングリコール、グリセロールおよびソルビトールなど含酸素化合物の水相改質に関してスズ修飾ニッケルベース触媒の効果に記載している。この研究において、実験の含酸素化合物の濃度は、5重量%未満である(Huber, G. W.; Shabaker, J. W.; Dumesic, J. A.; Science, Vol. 300, p. 2075, 2003)。

20

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0025】**

前述の特許および文献は、濃度が10重量%または未満で、水溶性含酸素化合物の水相改質の方法が記載されている。このようなAPRシステムにおけるエネルギーバランスは、反応器における水素ガスバブルの水の分圧を維持するために、反応器システムの水が蒸発するので、重大なエネルギー損失が生じることを示唆している。

30

【0026】

従って、水溶性改質システムにおいて、高濃度の含酸素炭化水素の供給原料の高効率の変換を支持するためには、高レベルの活性を有する触媒システムおよび処理方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】**【0027】**

第一の実施例においては、改質触媒が提供される。この改質触媒は、好適には、VIIB族の遷移金属とVIII族の遷移金属の混合物、ならびにこれらの混合物を含む。好適には、改質触媒は、Reと、Ir、Ni、Pd、Pt、RhおよびRuからなる群から選択された少なくとも一つの遷移金属と、を含む。任意選択で、触媒はさらに、CeまたはLaを含む。好適な二元金属触媒の例としては、IrRe、NiRe、PdRe、Rh₃Re、Rh₃Re、RhReおよびRuReが含まれる。Pt_{1.0}Re_{2.5}は、特に好適な触媒の一つの例である。

40

【0028】

改質触媒は、水溶性安定の担体に固着可能である。例えば、この触媒は、炭素、ジルコニア、チタニアまたはセリアからなる群から選択された1つまたは複数の原材料を含む担体に固着される。好適には、このような触媒は、炭素担体に固着される。炭素担体は、チタン、バナジウム、タングステンまたはレニウムなどの他の材料に修飾することができる

50

。一実施例においては、触媒と担体の組み合わせは、触媒におけるVIII族の金属の重さの0.25~10%を含み、かつ触媒は、ReおよびVIII族の金属を含むように、触媒を担体に固着することができる。VIII族の金属に対するReの原子比率は、好ましくは、0.25~10である。好適な触媒の1つには、炭素担体に固着されるPt_{1.0}Re_{2.5}が含まれる。

【0029】

第二の実施例においては、含酸素炭化水素の供給原料溶液から含酸素炭化水素を改質する方法が提供され、この方法は、改質触媒に供給原料溶液を接触させるステップを含む。含酸素炭化水素は、好ましくは、1~12個の炭素原子、好ましくは1~6個の炭素を有する水溶性含酸素炭化水素など、好適な数の炭素原子を有するポリオール化合物などの水溶性炭化水素である。含酸素炭化水素の好ましい例は、エチレングリコール、グリセロールおよびソルビトールを含む。含酸素炭化水素を改質する方法は、供給原料における1つまたは複数の含酸素炭化水素から、水素を生成する方法、ならびに、水素およびアルカンの混合物を生成する方法、を含む。供給原料溶液は、少なくとも1つの酸素を有する含酸素炭化水素の全供給原料溶液の少なくとも20重量%の水溶液であってもよい。例えば、供給原料溶液は、20%、30%、40%または50%の含酸素炭化水素を含む。

10

【0030】

この供給原料溶液は、本明細書に記載のように、水素ガスを効率的に生成するような反応温度および反応圧力条件のもとで、改質触媒に接触させることができる。これらの反応温度および圧力は、液相で供給原料を維持するように選択されるのが好ましい。例えば、反応温度は、約80~300°Cの間であり、反応圧力は、約10~90bar(145~1300psi)である。さらに好適には、反応温度は、約120~300°Cの間であり、より好適には約150~300°Cの間であり、反応圧力は、約10~50bar(145~725psi)である。水溶性のアルカリ塩またはアルカリ土類金属などの液相修飾剤は、反応生成物を最適化するように、0.1~10重量%の範囲の水溶液で選択的に供給原料に添加可能である。例えば、供給原料のpHを上昇させるための化合物の添加は、反応生成物における水素生成量を増大させる。

20

【0031】

含酸素炭化水素の改質方法は、ソルビトールまたはグリセロールを含む供給原料から水素、二酸化炭素および/または軽質炭化水素(例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタンおよびペンタン)など各種の有用な反応生成物を生成する。一態様において、アルカン生成方法は、改質触媒に供給原料溶液を接触させることを含む。この供給原料は、約10~60%の1つまたは複数のC₁-C₆の含酸素炭化水素、好ましくはグリセロール、エチレングリコールおよびソルビトールなどを有する水溶液を含んでもよい。供給原料は、プラチナ、ロジウムおよびレニウムからなる群から選択される1つまたは複数の金属からなる触媒に接触させてもよい。他の態様においては、本明細書に記載のように、適切な改質触媒と供給原料溶液が接触することを含む水素生成の方法が提供される。

30

【0032】

第三の実施例においては、改質触媒を製造する方法が提供される。一態様においては、触媒の調製方法は、炭素担体を酸化するステップを含むことができ、このステップでは、炭素担体を約450°Cまで加熱し、活性炭素担体を形成するように空気を導入し、この炭素担体を触媒と接触させる。例えば、活性炭素は、窒素など不活性ガスの流れにおいて所望の温度まで加熱され、続いて、好適な流速で空気流と接触させ、窒素に加えられることができる。炭素が、適切な期間に処理されて、窒素流の下で冷却される。触媒を調製する方法は、金属酸化物を含む金属アルコキッドを含む溶液に活性炭素担体をインシipientウェッティング(*insipient wetting*)によって活性炭素担体に、金属酸化物を含浸させるステップをさらに含む。好ましくは、金属酸化物は、溶媒における炭素担体を懸濁せずに、含浸される。例えば、機能性炭素の表面は、触媒の前駆体の含浸前に、金属酸化物の含浸によって修飾可能である。無水イソプロパノールにおけるチタニウムn-ブトキッドまたはバナジウム酸化物トリイソプロポキッドなど、好適な金

40

50

属酸化物の有機溶液は、空気酸化機能化炭素に対して、インシipientウェットングによって加えられることができ、湿った炭素は、その後、乾燥される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

詳細な方法は、低温および液相で高濃度の含酸素炭化水素と水とを改質することに関して本明細書に記載されている。

【0034】

用語「改質」は、反応が、ガス相あるいは凝縮された液相において起こるかにかわらず、炭化水素および/または水素および二酸化炭素を含む混合生成物を生成するように、含酸素炭化水素および水の反応全体を一般的に示している。定義が重要な場合は、その都度記載する。

10

【0035】

用語「VIII族」の遷移金属は、任意の酸化段階にある、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Hs、MtおよびDsからなる群から選択された要素を示す。

【0036】

用語「VII B」の遷移金属は、任意の酸化段階にある、Mn、Tc、ReおよびBhからなる群から選択された元素を意味する。

【0037】

含酸素炭化水素の改質が液相で行われる場合、本発明によって、糖（グルコースおよびキシロース）、および、キシリトールおよびソルビトールなどの分子量の重いポリオールなど、揮発度が制限された含酸素炭化水素の水溶液から炭化水素を生成することが可能となる。

20

【0038】

省略記号および定義

【0039】

「GC」= ガスクロマトグラフまたはガスクロマトグラフィ

【0040】

「GHSV」= 気体時空間速度

【0041】

「psig」= 大気圧に対するポンド/平方インチ（例えば、ゲージ圧力）

30

【0042】

「空間速度（Space Velocity）」= 単位時間あたりの単位触媒あたりの反応物質の質量/体積

【0043】

「TOF」= 回転頻度（turnover frequency）

【0044】

「WHSV」= 毎時重量空間速度 = 時間あたりの触媒質量あたりの含酸素化合物の質量

【0045】

「WGS」= 水 - 気体シフト。

40

【0046】

含酸素炭化水素

本明細書に記載の改質処理用含酸素炭化水素は、好適には、水溶性である。所望の場合は、この含酸素炭化水素は、1～12個の炭素原子、より好ましくは、1～6個の炭素原子を有する。1～6個の炭素原子を有する約30%の含酸素炭化水素の供給原料濃度が特に好ましい。好適な含酸素炭化水素は、含酸素炭化水素における少なくとも1つの酸素原子と、0.25:1.00、0.33:1.00、0.66:1.00、0.75:1.00、1.00:1.00、1.25:1.00、1.5:1.00、ならびにこれらの中間の比率を含む、0.50:1.00～1.50:1.00の範囲の酸素対炭素比と、

50

を含む。好ましくは、含酸素炭化水素は、酸素対炭素比率が1：1である。含酸素炭化水素は、ポリオールであってもよい。好適な水溶性含酸素炭化水素の非限定的な実施例は、メタノール、エタノール、エタンジオール、エタンジオン、酢酸、プロパノール、プロパンジオール、プロピオン酸、グリセロール、グリセルアルデヒド、ジヒドロキシアセトン、乳酸、ビルピン酸、マロン酸、ブタンジオール、ブタン酸、アルドテトロース、酒石酸、アルドペントース、アルドヘキソース、ケトテトロース、ケトペントース、ケトヘキソースおよびアルジトールからなる群から選択することができる。このうち6個の炭素を有する含酸素炭化水素、アルドヘキソースおよび対応するアルジトールが、特に好適であり、グルコースおよびソルビトールが最も好適である。5個の炭素原子を有する含酸素化合物で特に好適なのは、キシロース、アラビノース、アラビノールおよびキシリトールである。スクロースは、6以上の炭素原子を有する好適な含酸素炭化水素である。

10

【0047】

蒸気相改質は、反応物質が蒸気相にあるように、含酸素炭化水素反応物が、反応温度において十分に高い蒸気圧力を有することを必要とする。より詳細には、本発明の蒸気相の改質方法において利用されるのが好ましい含酸素炭化水素化合物は、限定する趣旨ではないが、メタノール、エタノール、エタンジオール、グリセロールおよびグリセルアルデヒドを含む。反応が、液相において行われる場合、スクロース、グルコース、キシロース、ならびにキシリトールおよびソルビトールなどのポリオールなどの糖類は、最も好適な含酸素炭化水素である。

【0048】

本発明の方法において、含酸素炭化水素化合物は、水と混合して水溶液を作成するのが好ましい。溶液中の水と炭素の比率は、1：1、2：1、3：1、4：1、5：1、6：1およびこれらの間の任意の比率を含む、約0.5：1～約7：1であるのが好ましい。このような範囲は、非限定的で、好適な範囲の一例である。このような範囲以外の水と炭素の比率も、本発明の範囲内に含まれる。供給原料溶液は、少なくとも20重量%の含酸素炭化水素の全供給原料溶液を含む水溶液であってもよく、前記含酸素炭化水素は、少なくとも1つの酸素を有する。例えば、供給原料溶液は、少なくとも20%、30%、40%、50%または60%の1つまたは複数の含酸素炭化水素を含むことができる。特に指定のある場合を除き、供給原料における含酸素炭化水素の割合に関する表記は、供給原料溶液における含酸素炭化水素化学種の全体量を示しており、この含酸素炭化水素化学種は、複数の含酸素炭化水素の化学種の混合物を含むことができる。

20

30

【0049】

好ましくは、供給原料溶液のバランスは、水である。実施例において、供給原料溶液は、基本的に水、1つまたは複数の含酸素炭化水素、任意選択で、アルカリまたはアルカリ土類塩あるいは酸などのここに述べられている1つまたは複数の供給原料修飾剤(modifier)からなる。供給原料溶液は、好ましくは、無視できる量の水素、より好ましくは約1bar未満の分圧の水素を含む。好適な実施例においては、水素は、供給原料に添加されない。

【0050】

水溶性改質処理は、様々な触媒を用いて上述の範囲における供給濃度で行うことができる。例えば、Shabakerらは、5および63重量%のNiSn触媒のエチレングリコールの溶液の水相改質を開示している。Shabaker, J. W.; Simonetti, D. A.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A.; J. Catal., Vol. 231, p. 67, 2005。図3に示すように、システムの熱効率は、より高濃度の供給原料を有するシステムを作動させることによって改善することが可能である。図3は、供給濃度が、10～60重量%まで増大する際、システムの計算上の効率は、エチレングリコールの100%の変換で、10%未満から80%を超えて増大する。

40

【0051】

触媒

50

本発明に好適に利用される金属触媒システムは、1つまたは複数のVII B族の金属と組み合わせた1つまたは複数のVIII族の金属を含む。好適なVII B族の金属は、レニウムまたはマンガンである。より好適なVIII族の金属は、プラチナ、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、ニッケルまたはこれらの組み合わせである。VIII族の金属のより好適な充填は、炭素に関して0.25~25重量%の間の範囲にあり、1.00%、5.00%、10.00%、12.50%、15.00%および20.00%など、0.25~25重量%の間に重量%に関して0.10%および0.05%の増加を含む。VII B族の金属：VIII族の金属の好適な原子比率は、0.25：1~10：1の範囲であり、0.50、1.00、2.50、5.00、および、7.50：1などの間の比率を含む。

【0052】

より好適な触媒組成物は、IIIB族の酸化物および関連する希土類酸化物を添加することによって得られる。この場合、好適な組成物は、ランタンまたはセリウムの酸化物である。好適な原子比率は、IIIB族の化合物：VIII族の金属の原子比率は、0.25：1~10：1の範囲であり、0.50、1.00、2.50、5.00、および7.50：1などの間の値も含む。

【0053】

指定がない場合は、本明細書における「X：Y」としての触媒組成物の記載は、XおよびYが金属の場合、任意の好適な化学量論的組み合わせ中に、少なくとも金属XおよびYを含む触媒組成物の群を意味する。同様に、本明細書における「 $X_{1.0}Y_{1.0}$ 」としての触媒組成物の記載は、1：1の化学量論的モル比率中に少なくとも金属XおよびYを含む組成物を意味する。従って、特に好ましい触媒組成物は、式X：Yとして記載される二元金属組成物であり、ここで、Xは、VIII族の金属であり、Yは、VII B族の金属である。例えば、「Re：Pt」として記載される触媒は、二元金属触媒 $Re_{1.0}Pt_{1.0}$ および $Re_{2.5}Pt_{1.0}$ を含む。さらに、二元金属触媒X：Yの記載は、LaまたはCeなど、付加的な材料XおよびYを含む。例えば、本明細書において、「Re：Rh」で示される触媒は、 $Re_{1.0}Rh_{1.0}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{3.8}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{2.0}Ce_{2.0}$ 、 $Re_{1.0}Rh_{1.0}Ce_{1.0}$ 、および、 $Re_{1.0}Rh_{2.0}Ce_{1.0}$ である。

【0054】

いくつかの実施例においては、触媒は、好適な担体に担持可能である。触媒システムは、選択された反応条件で安定な担体フォームの上に担持される。任意の好適な担体が利用可能であり、所望のレベルにて機能するように、水溶性供給原料溶液など供給原料溶液において十分安定であることが好ましい。特に好適な触媒担体の1つは、炭素である。このような炭素担体は、比較的広い表面積(100平方メートル/グラム)を有することが好ましい。このような炭素は、活性炭素(粒状、粉末、小球状)、活性炭素織布、フェルトまたは繊維、カーボンナノチューブまたはナノホーン、カーボンフラーレン、広い表面積のカーボンハニカム、カーボンフォーム(網状になったカーボンフォーム)、およびカーボンブロックを含む。カーボンは、泥炭、木材、亜炭、コール、ココナッツの殻、オリーブの種、オイルベースの炭素、を化学的または水蒸気賦活することによって、製造される。好適な担体の1つは、ココナッツから製造される粒状活性炭素である。本発明の実施に関して、他の有用な触媒担体は、限定する趣旨ではないが、シリカ、シリカ-アルミナ、およびアルミナを含む。好適には、触媒システムは、シリカまたはシリカ-アルミナの上のプラチナであり、このプラチナは、さらにニッケルやルテニウムとの合金またはこれらと混合される。この担体は、さらに処理して、表面修飾剤によって、水素やヒドロキシル基などの表面部分を修飾してもよい。表面の水素およびヒドロキシル基は、触媒効率に影響を与える局所的なpHの変化を生じさせる。担体は、例えば、硫酸、リン酸、タングステン酸、シランからなる群から選択された修飾剤で処理することによって、修飾される。

【0055】

より多くの表面の酸素サイトを付与するために、この選択された炭素を蒸気、酸素(大

10

20

30

40

50

気由来)、無機酸または過酸化水素を用いて前処理する。このような好適な前処理には、酸素(大気由来)または過酸化水素水が用いられる。

【0056】

前処理された炭素は、IVB族およびVB族の酸化物の添加によって修飾される。チタニウム、バナジウム、ジルコニアの酸化物およびこれらの混合物を利用することができる。

【0057】

本発明の触媒システムは、当分野における従来技術によって修飾することができる。これらの方法は、蒸発含浸技術、インシピエントウェッティング技術、化学蒸着、ウォッシュコーティング、マグネトロンスパッタリング技術など、を含む。触媒を製造するために選択された方法は、本発明の機能に対して特に重大な影響を与えない。ただし、全表面積や空隙率など検討事項に依存して、触媒が異なる場合は別の結果が生じる。

10

【0058】

改質方法

本発明の液相改質方法は、一般的には、所望の反応の熱力学特性が好適であるような温度で行われる。反応に対する選択された圧力は、温度とともに変化する。凝縮された液相反応の場合、反応器内の圧力は、反応器入口の凝縮された液相において、反応物質を保持するのに十分でなくてはならない。

【0059】

本発明の蒸気相改質方法は、含酸素炭化水素化合物の蒸気圧力が、少なくとも約0.1 atmであり(好ましくは十分に高い)、反応の熱力学的特性が好ましいような温度で実施される。このような温度は、使用される特定の含酸素炭化水素化合物に依存して変化し、一般的に、蒸気相において行われる反応に関して、約100~450°Cの範囲、より好適には、約100~300°Cの範囲において行われる。凝縮された液相で行われる反応に関しては、好ましい反応温度は、約300°Cを超えない。

20

【0060】

本発明の凝縮された液相改質方法は、さらに、触媒システムの活性および/または活性が増大する修飾剤を用いて、選択的に実施することができる。水および含酸素炭化水素は、約1.0~10.0の好適なpH(pHの値は、0.1および0.05の間の増加分を含む)で反応させるのが好ましい。一般的に、修飾剤は、使用される触媒システムの総重量に対して、重量で約0.1~10%の範囲の量において、供給原料溶液に添加されるが、この範囲以外の量も、本発明に含まれる。

30

【0061】

選択的に、アルカリまたはアルカリ土類塩は、反応生成物における水素割合を最適化するように供給原料溶液に添加可能である。好適な水溶性塩は、アルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物、炭酸、硝酸、塩化物塩からなる群から選択される1つまたは複数の要素を含む。例えば、約pH4から約pH10のpHの提供するために、アルカリ(塩基性)塩を加えることにより、改質反応の水素選択性が改善される。

【0062】

アルカンの製造方法は、改質触媒に供給溶液を接触させることを含む。供給原料は、約10~60%、好ましくは20%または30%、またはそれ以上の1つまたは複数のC1~C6の含酸素炭化水素、好ましくはグリセロール、エチレングリコール、および/または、ソルビトールを有する水溶液を含む。この供給原料は、プラチナ、ロジウムおよびレニウムからなる群から選択される1つまたは複数の金属を含む触媒に接触させることができる。実験例に記載されているように、アルカンを製造する方法で利用される好適な触媒は、PtReおよびRhRe触媒を含み、各々の金属の量は変化する。アルカン生成に関する好適な方法によって、生成物の流れにおいて、約3~50%、5~25%または10~20%のアルカンを含む生成物が得られる。好ましくは、生成されたアルカンは、1、2、3、4、5、6、7、8またはそれ以上の炭素を有してもよく、直鎖または分岐鎖の炭化水素であってもよい。

40

【0063】

50

選択的に、酸性化合物は、供給原料または反応器システムに添加され、改質反応のアルカン選択性を向上させる。水溶性の酸は、硝酸、リン酸、硫酸、塩化物塩およびこれらの混合物からなる群から選択されるのが好ましい。選択的な酸性修飾剤を用いる場合は、約 pH 1 ~ 4 の間の値に水溶性供給ストリームの pH を下げるように、十分な量を用いるのが好ましい。このような供給ストリームの pH を低下させることで、反応生成物におけるアルカンの割合は上昇する。

【 0 0 6 4 】

少なくとも 1 つの炭素および 1 つの酸素を含む含酸素炭化水素の水相改質を介して、水素およびアルカンの両方を生成する方法を後述する。これらの方法は、ココナッツから得た活性炭素に担持された VII B 族および VIII 族の金属を組み合わせて利用し、炭素は、酸処理、過酸化水素処理、酸素処理、によって機能化され、炭素担体は、チタニウム、バナジウム、タングステン、モリブデンの付加的な酸化物によって更に機能化される。効率は、III B 族の酸化物および関連する希土類の添加によって更に促進される。この処理が 20 重量%、好ましくは 30 重量%、さらに好ましくは 40 重量%もしくは 50 重量%を超える含酸素化合物の供給濃度にて行われる場合、熱的な効率がよい。

【 0 0 6 5 】

一態様において、好適な物質組成物が提供される。この組成物は、本明細書に記載された 1 つまたは複数の方法または処理を実施する前、実施中、実施後、に分離し、反応器システムの一部内に分離できる。好適な組成物の 1 つは、1 つまたは複数の相において、APR 触媒組成物、ソルビトール、水素、二酸化炭素、ならびに、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタンおよびヘキサンなど軽質炭化水素を含む。他の好適な組成物は、1 つまたは複数の相において、APR 触媒組成物、グリセロール、水素、二酸化炭素、ならびに、メタン、エタン、プロパン、ブタンおよびペンタンなど炭化水素を含む。両方の組成物において、触媒組成物は、プラチナ、レニウムおよびロジウムからなる群から選択された 1 つまたは複数の金属を含むことが好ましい。特に、組成物は、プラチナ、レニウムおよび/またはロジウムを具える触媒を含む固相と、ソルビトールを含む水相と、水素、炭素、二酸化炭素およびメタンを含む気相と、ならびに、エタン、プロパン、ブタン、ペンタンおよびヘキサンを含む有機相またはガス相と、を含む。他の組成物は、プラチナ、レニウムおよび/またはロジウムを具える触媒を含む固相と、グリセロールを含む水相と、水素、二酸化炭素およびメタンを含む気相と、ならびに、エタンおよびプロパンを含む有機相または気相と、を含む。

実験例

【 0 0 6 6 】

以下の実験例は、本発明の各種態様の例示として考えられ、本発明の範囲を限定するものではなく、本発明は、添付の特許請求の範囲によって決定される。

【 0 0 6 7 】

実験例 1 (方法 1)

活性炭素に担持された一金属原子性触媒システムを、インシピエントウェットティング技術を用いて金属前駆体の溶液に炭素を含浸させることによって調製した。(ステップ 1) 含浸されるべき活性炭素を、一晚 100 °C 以下の真空下で乾燥させ、使用するまで密閉容器に貯蔵した。(ステップ 2) 金属前駆体を含み、かつ含浸されるべき炭素用のインシピエントウェットティングの体積に等しい体積の溶液を、攪拌しながら、活性炭素に対して滴状で適用した。(ステップ 3) 湿った炭素を、ステップ 1 において、真空下で乾燥した。(ステップ 4) 所望の金属充填を得るために更なる適用が必要であり、ステップ 2 および 3 を、十分な金属前駆体が付されるまで繰り返した。

【 0 0 6 8 】

実験例 2 (炭素上の 5 重量%のプラチナ)

実験例 1 の通常の方法に従って、活性炭素に担持された 5 重量%のプラチナ触媒を調製した。二水素ヘキサクロロプラチネート (VI) 六水和物 3.34 g を含む水溶液 22 .

49 gが、活性炭素(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた)22.49 gに加えた。この混合物を、真空下100°Cで乾燥させた。

【0069】

実験例3(炭素上の5重量%のルテニウム)

実験例1の通常の方法に従って、活性炭素に担持された5重量%のルテニウム触媒を調製した。ルテニウム(III)ニトロシルニトレート(Alfa Aesar、1.5%Ru)0.98 gを含む水溶液38 mlを、活性炭素(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた)47.52 gに加えた。この混合物を真空下で100°Cで乾燥させた。この水溶液38 mlを用いて、3つの付加的な適用をして、さらに、最後の適用は、この溶液14 mlを38 mlまで希釈して用いて、実施した。この炭素混合物を、各適用の間に真空下100°Cで乾燥した。

10

【0070】

実験例4(炭素上の5重量%のロジウム)

実験例1の通常の方法に従って、活性炭素に担持された5重量%のロジウム触媒を調製した。ロジウムニトレート水溶液(Alfa Aesar、13.84%ロジウム)18.54 gを含む水溶液38 mlを、活性炭素47.51 g(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた)に加えた。この混合物を真空下で100°Cで乾燥させた。

【0071】

実験例5(炭素上の5重量%のレニウム)

20

実験例1の通常の方法に従って、活性炭素に担持された5重量%のレニウム触媒を調製した。過レニウム酸溶液0.882 gを含む水溶液7.6 mlを、活性炭素(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた)9.502 gに加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥した。

【0072】

実験例6(炭素上の5重量%のパラジウム)

実験例1の通常の方法に従って、活性炭素に担持された5重量%のパラジウム触媒を調製した。パラジウム(II)ニトレート(Alfa Aesar、8.5%パラジウム)5.916 gを含む水溶液7.6 mlを活性炭素(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた)9.501 gに加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥した。

30

【0073】

実験例7(炭素上の5重量%のイリジウム)

実験例1の通常の方法に従って、活性炭素に担持された5重量%のイリジウム触媒を調製した。二水素ヘキサクロロイリジウム酸(IV)水和物(Strem、47.64%イリジウム)5.03 gを含む水溶液62 mlを、活性炭素(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた)44.87 gに加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥させた。

【0074】

実験例8(炭素上の15重量%のニッケル)

40

実験例1の通常の方法に従って、活性炭素に担持された15重量%のニッケル触媒を調製した。ニッケル(II)ニトレート六水和物(Alfa Aesar、19.4%Ni)7.807 gを含む水溶液7.3 mlを、活性炭素(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた)8.587 gに加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥させた。

【0075】

実験例9

図4に示される試験システムを用いて、APR活性に関して、触媒を評価した。

【0076】

等温条件を維持するためにアルミニウムブロックヒータ2に組み込んだステンレスチ

50

ール管反応器 1 内に、触媒を充填した。この反応温度は、温度制御サブシステムによって制御される。温度制御サブシステムの重要な構成部品（図 4 に示していない）は、前記管反応器内に挿入されたサーモカップルと、アルミニウムブロックに取り付けられた抵抗ヒータと、PIDコントローラと、である。

【 0 0 7 7 】

基質溶液（例えば、供給原料溶液）は、HPLCポンプ 3 を用いて反応器に継続的に供給される。反応器から出る原材料は、相分離装置 5 に入る前、熱交換機を通過する際に冷却される。

【 0 0 7 8 】

ガスは、圧力制御サブシステムによって一定圧力に維持されているガスマニホールド 6 を介して、相分離装置を出る。圧力制御サブシステムの重要な構成部品は、圧力センサ 7、圧力制御バルブ 8、および、PIDコントローラ 9 である。圧力制御バルブ 8 によって放出されたガスの体積は、質量流量計 10 によって測定される。このガスの組成物は、ガスクロマトグラフィによってモニタされる。

【 0 0 7 9 】

相分離装置 5 の液体レベルは、レベル制御サブシステムによって、一定のレベルに維持される。レベル制御サブシステムの構成部品は、相分離装置中のレベルセンサ 11、レベル制御バルブ 12、および、PIDコントローラ 13 を含む。触媒評価試験中に、相分離装置から流出した水溶液は、回収され、回収された量を重量測定法で測定する。この溶液の分析は、未反応物質、特定の間接体および副生成物の濃度を測定するための、pH、総有機炭素濃度、GC を含む。

【 0 0 8 0 】

実験例 10

実験例 1 ~ 8 に記載された一金属原子性の触媒システムを、実験例 9 に記載された装置で試験した。10 重量%のエチレングリコールを含む液体供給原料が、230 °C で触媒に導入される前に、触媒を 250 °C で流れる水素の下で処理した。以下の表 1 は、430 psig でこの触媒上に、エチレングリコールを改質した結果を示している。表 1 は、VIII 族の炭素で担持された一金属原子性触媒材料の結果を示しており、プラチナおよびルテニウムは、相当の活性を示す。炭素で担持されたルテニウムも、改質活性を示す。

表1 10%のエチレングリコールのAPR処理に関する一原子金属性触媒の活性

触媒	実験例	APR T(°C)	P (PSIG)	WHSV (hr ⁻¹) ^a	ガス変換効率 (%)	ガス組成		
						H ₂ (%)	アルカン (%)	CO ₂ (%)
5% Pt	2	230	430	0.80	13%	84%	1%	15%
5% Ru	3	230	430	0.77	27%	9%	39%	52%
5% Rh	4	230	430	0.71	0%	NA	NA	NA
5% Re	5	230	430	0.84	4%	67%	4%	29%
5% Pd	6	230	430	0.78	0%	NA	NA	NA
5% Ir	7	230	430	2.38	0%	NA	NA	NA
15% Ni	8	230	430	0.58	0%	NA	NA	NA

^a 含酸素基質の供給速度に基づいた毎時重量空間速度 (WHSV)

【 0 0 8 1 】

実験例 11 (ReIr 二元金属触媒、5 重量%イリジウム、Re : Ir モル比 1 : 1)

過ルテニウム酸水溶液 (Alfa Aesar、76.41% HReO₄) 0.87 g を、DI (脱イオン) 水で 7.6 ml に希釈し、実験例 7 の炭素触媒の 5 重量%イリジウム 10.00 g にインシピエントウェッティングによって加えた。この混合物を真空下 100 °C で乾燥した。

【 0 0 8 2 】

実験例 12 (ReNi 二元金属触媒、5 重量%ニッケル、Re : Ni モル比 1 : 16)

ニッケル(II) ニトレート六水和物 (Alfa Aesar、19.4% HReO₄)

2.577 g および過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、76.4% HReO_4) 0.163 g を、十分なDI水に溶解させて溶液7.6 ml を作成した。この溶液を、インシピエントウェッティングによって活性炭素 (Calgon OLC-AW、18~40メッシュメッシュの篩いにかけた) 9.409 g に加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥した。

【0083】

実験例13 (RePd二元金属触媒、5重量%パラジウム、Re:Pdモル比1:1)

過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、76.4% HReO_4) 4.577 g と、パラジウム(II)ニトレート (Alfa Aesar、8.5%パラジウム) と、を含む水溶液7.6 ml を、インシピエントウェッティングによって、活性炭素 (Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた) 9.506 g に加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥させた。

10

【0084】

実験例14 (RePt二元金属触媒、5重量%パラジウム、Re:Ptモル比1:1)

実験例1の通常の方法に従って、活性炭素に担持された5重量%のプラチナ触媒を調製した。二水素ヘキサクロロプロチネート(IV)六水和物 (Alfa Aesar、39.85%プラチナ) 4.261 g を含む、水溶液26 ml を、活性炭素 (Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた) 32.34 g に加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥させた。過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、76.41% HReO_4) 0.87 g を含む水溶液7.6 ml のさらなる適用としては、乾燥させたプラチナ/カーボン混合物10.03 g に加えた。混合物を真空下100°Cで乾燥させた。

20

【0085】

実験例15 (ReRh二元金属触媒、5重量%ロジウム、Re:Rhモル比1:3.8)

ロジウム(III)ニトレート (Alfa Aesar、13.95%ロジウム) 3.55 g を含む水溶液約7.6 ml を、インシピエントウェッティングによって、活性炭素 (Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた) 9.51 g に加えた。混合物を真空下100°Cで乾燥させた。さらなる適用として過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、76.41% HReO_4) 0.42 g を含む水溶液7.6 ml をさらに適用した。混合物を真空下100°Cで乾燥した。

30

【0086】

実験例16 (ReRh二元金属触媒、5重量%ロジウム、Re:Rhモル比1:1)

過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、76.41% HReO_4) 1.60 g を含む水溶液24.2 ml を、乾燥Degussa触媒 (G106NB/W5重量%Rh) 10.01 g に加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥させた。

【0087】

実験例17 (ReRu二元金属触媒、5重量%ルテニウム、Re:Ruモル比1:1)

過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、76.41% HReO_4) 1.63 g を、DI水で7.3 ml に希釈し、インシピエントウェッティングによって、実験例3の炭素上の5重量%ルテニウム10.01 g に加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥した。

40

【0088】

実験例18

実験例11~17におけるレニウム修飾触媒システムを、実験例9に記載の装置において試験した。10重量%のエチレングリコールを含む供給液を230°Cで触媒に導入する前に、触媒を250°Cで流れる水素の下で処理した。表2は、430 psigで触媒の上でエチレングリコール溶液を改質した結果を示している。表2は、レニウムと、活性炭素に担持されたVIII族の金属の組み合わせと、の組み合わせによって、実験例10の結果と比較して、エチレングリコールの改質活性が大幅に促進されたことを示す。

50

表2 10%エチレングリコールのAPR処理に関する一原子金属性触媒の活性

触媒 (MRe)	実験例	重量% M	モル比 (Re:M)	WHSV (hr ⁻¹) ^a	ガス変換効率 (%)	ガス組成		
						H ₂ (%)	アルカン (%)	CO ₂ (%)
Ir Re	11	5% Ir	1:1	0.76	76%	39%	19%	35%
NiRe	12	5% Ni	1:16	0.68	4%	74%	20%	6%
PdRe	13	5% Pd	1:1	0.73	20%	54%	27%	19%
PtRe	14	5% Pt	1:1	0.72	74%	38%	36%	28%
RhRe	15	5% Rh	1:3.8	0.80	75%	65%	6%	28%
RhRe	16	5% Rh	1:1	1.73	100%	52%	20%	28%
RuRe	17	5% Ru	1:1	1.98	83%	21%	45%	32%

^a 含酸素基質に供給速度に基づいた 毎時重量空間速度 (WHSV)

10

【 0 0 8 9 】

実験例 19 (RhReCe 触媒、5 重量% ロジウム、Re : Rh : Ce モル比 1 : 2 : 2)

ロジウム(III)ニトレート(Alfa Aesar、13.93%ロジウム)3.64 g、過レニウム酸溶液(Alfa Aesar、76.49% HReO₄)0.82 g、セリウム(III)ニトレート2.18 gを、インシピエントウェッティングによって、活性炭素(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた)9.50 gに加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥させた。

【 0 0 9 0 】

20

実験例 20

過酸化水素は、APR 触媒に関する担体を改良するために、活性炭素を官能化するのに利用されてきた(S. R. de Miguel, O. A. Scelza, M. C. Roman-Martinez, Salinas Martinez de Lecea, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano: applied Catalysis A: General 170 (1998) 93)。活性炭素45 gを30%の過酸化水素溶液1200 mlに加えた。炭素の添加が完了した後、混合物を、一晩放置した。液相を移して、1200 mlのDI水で炭素を3回洗浄し、100°Cで真空化で乾燥させた。

【 0 0 9 1 】

30

実験例 21 (RhReCe 触媒、5 重量% ロジウム、Re : Rh : Ce モル比 1 : 1 : 1)

過酸化水素で機能化された炭素を、機能化後、真空下100°Cで乾燥した。セリウム(III)ニトレート2.12 gを含む水溶液7.6 mlを、インシピエントウェッティングによって、過酸化水素機能化炭素に加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥した。ロジウム(III)ニトレート(Alfa Aesar、12%ロジウム)3.64 gおよび過レニウム酸溶液1.61 gを含む水溶液7.6 mlは、さらに適用された。この混合物を真空下100°Cで乾燥させた。

【 0 0 9 2 】

実験例 22 (RhReLa 触媒、5 重量% ロジウム、Re : Rh : La モル比 1 : 1 : 3)

40

実験例 1 の通常の方法に従って、活性炭素に担持された5重量%のロジウム触媒を調製した。ロジウム(III)ニトレート(Alfa Aesar、13.65重量%ロジウム)3.72 gを含む水溶液約7.6 mlを、活性炭素(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた)9.5 gに加えた。この混合物を真空下100°Cで乾燥した。過レニウム酸溶液(Alfa Aesar、76.41% HReO₄)およびランタン(III)ニトレート六水和物(Alfa Aesar、99.9% La(NO₃)₃)を含む水溶液7.6 mlは、さらに適用された。この混合物を真空下100°Cで乾燥した。

【 0 0 9 3 】

50

実験例 2 3

実験例 1 9 ~ 2 2 に記載された III B 族化合物で修飾された Rh / Re 触媒を、実験例 9 に記載された装置において試験した。10 重量%のエチレングリコールを含む液体供給剤 (liquid feed) を 230 °C で触媒に導入する前に、250 °C で流れる水素の下で触媒を処理した。下記の表 3 は、430 psig にて、触媒の上でエチレングリコール溶液を改質した結果を示す。表 3 は、これらの III B 族化合物の添加によって、水素への選択性が改善されることを示している。

表3 10%エチレングリコールのAPR処理に関するCeまたはLaで希釈されたRhRe触媒の活性

10

触媒	実験例	重量 % Rh	モル比率 (Re:Rh:Ceまたは La)	WHSV (hr ⁻¹) ^a	ガス変換効率 (%)	ガス組成		
						H ₂ (%)	アルカン (%)	CO ₂ (%)
RhRe	16	5%	1:1:0	1.73	100%	52%	20%	28%
RhRe Ce	19	5%	1:2:2	1.8	56%	63%	6%	27%
Rh Re Ce	21	5%	1:1:1	2.0	95%	63%	8%	31%
Rh Re La	22	5%	1:1:3	0.5	97%	55%	11%	28%

^a 含酸素基質の供給速度に基づいた毎時重量空間速度 (WHSV)

【 0 0 9 4 】

実験例 2 4

炭素触媒 (Degussa CF105) 上の Pt / Fe を、水中で種々の濃度のグリセロールを用いて試験した。この触媒は、充填した 5 重量% Pt および 0.5 重量% Fe を含んでいた。グリセロールを含む液体供給剤を 230 °C で触媒に導入する前に、この触媒を 250 °C で流れる水素の下で前処理した。表 4 は、Pt / Fe 触媒上で様々なグリセロール溶液の改質結果を示している。

20

表4 活性化炭素上の5重量%Pt/0.5重量%Feの活性

Wt % グリセロール	APR T(°C)	P (PSI)	WHSV (hr ⁻¹) ^a	ガス変換効率 (%)	ガス組成		
					H ₂ (%)	アルカン (%)	CO ₂ (%)
10	230	433	1.8	62%	67%	5%	28%
20	230	428	3.6	32%	66%	4%	30%
30	230	431	5.4	21%	64%	4%	32%
40	235	429	7.2	13%	62%	4%	34%
50	238	432	9.0	9%	60%	4%	36%
60	237	431	10.8	6%	56%	3%	41%

^a 含酸素基質の供給速度に基づいた毎時重量空間速度 (WHSV)

30

【 0 0 9 5 】

実験例 2 5 (PtRe 触媒 5 重量% プラチナ、Re : Pt モル比 2 . 5 : 1)

ジヒドロゲンヘキサクロロプラチネート (IV) 六水和物 (Alfa Aesar、39 . 85 % Pt) 1 . 18 g と、過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、79 . 18 % HReO₄) 1 . 92 g を、10 . 75 ml に希釈した。この溶液を、官能化過酸化水素で (実験例 2 0) UU60 × 120 メッシュのカーボンに、インシピエントウェッティングによって加え、真空下 100 °C で乾燥した。

40

【 0 0 9 6 】

実験例 2 6

APR 触媒用の担体を改善するために、空気酸化が、活性化炭素を機能化していた。活性化炭素 23 g を、水晶 U 字チューブに置き、窒素流 150 ml / min において、450 °C まで加熱した。温度が安定したら、空気流 50 ml / min を、窒素に加えた。炭素を、10 時間処理してから、流れる窒素の下で冷却した。

【 0 0 9 7 】

50

実験例 27 (RhReCe 触媒、5 重量% レニウム、Re : Rh : Ce モル比 1 : 1 : 1)

ロジウム、レニウムおよびセリアを、実験例 26 の方法を用いて、空気酸化した活性炭素に加えた。ロジウム(III)ニトレート溶液 (Alfa Aesar、13.82% Rh) 4.34 g、過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、79.18% HReO_4) 1.85 g、セリウム(III)ニトレート 2.53 g、を含む水溶液 9.3 ml を、空気酸化した炭素 (Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた) 11.4 g に、インシピエントウェットングによって加えた。この混合物を真空下 100 °C で乾燥させた。

【0098】

10

実験例 28 (PtRe 触媒、5 重量% プラチナ、Re : Pt モル比 2.5 : 1)

二水素ヘキサクロロプラチネート(IV)六水和物 (Alfa Aesar、39.85% Pt) 1.18 g と、過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、79.18% HReO_4) 1.92 g を、10.75 ml に希釈した。この溶液を、空気酸化した UU60 x 120 メッシュのカーボン 8.95 g に、インシピエントウェットングによって加え、真空下 100 °C で乾燥させた。

【0099】

実験例 29 (RhReLa 触媒、5 重量% ロジウム、Re : Rh : Ce モル比 1 : 1 : 1)

ロジウム(III)ニトレート二水和物 (Alfa Aesar、31.91% Rh) 1.37 g、過レニウム酸溶液 (Alfa Aesar、79.18% HReO_4)、およびセリウム(III)ニトレート六水和物 1.85 g を、13.2 ml に希釈した。この溶液を、インシピエントウェットングによって UU120 x 200 メッシュの活性化カーボン 8.31 g に加え、真空下 100 °C で乾燥させ、真空下 100 °C で乾燥させた。

20

【0100】

実験例 30

触媒前駆体の含浸前に、機能化カーボン表面を、金属酸化物の含浸によって修飾した。チタニウム n ブトキシド 1.95 g を、無水プロパノールで 12 ml に希釈した。この溶液を、インシピエントウェットングによって、空気酸化した機能化炭素 10 g に加えた (上述した実験例 26 を参照)。湿った炭素は、一晩真空下 100 °C で乾燥させた。

30

【0101】

実験例 31 (RhReCe 触媒、5 重量% ロジウム、Re : Rh : Ce モル比 1 : 1 : 1)

ロジウム(III)ニトレート 3.86 g、過レニウム酸 1.64 g、および、セリウム(III)ニトレート六水和物 2.21 g を、十分な DI 水に溶解して、溶液 12 ml を作成した。この水溶液を、インシピエントウェットングによって、実験例 30 のチタニア修飾炭素に加え、一晩真空下 100 °C で乾燥させた。

【0102】

実験例 32

含酸素化合物を含む液体供給剤を所望の反応温度で触媒に導入する前に、250 °C の流れる水素の下で、実験例 25 ~ 31 の触媒を前処理した。表 5 は、これらの触媒上の様々な溶液を改質した結果を示している。実験例 24 に示される高濃度グリセロールの変換に関する結果と比べた場合、表 5 は、活性炭素に担持されたレニウムと VIII 族の金属との組み合わせが、高濃度含酸素化合物の改質活性を大幅に促進することを示している。

40

表5 高濃度基質を改質するAPR触媒の活性

供給原料	触媒	実験例	カーボン前処理	Wt % M	モル比 (Re:Rh:Ce またはRe:Pt)	WHSV (hr ⁻¹) ^a	ガス変換効率 (%)	ガス組成		
								H ₂ (%)	アルカン (%)	CO ₂ (%)
30% エチレングリコール	RhReCe	27	空気酸化	5% Rh	1:1:1	4.8	47%	61%	10%	29%
30% グリセロール	PtRe	25	H ₂ O ₂	5% Pt	2.5:1	2.0	81%	45%	17%	35%
30% ソルビトール	PtRe	28	空気酸化	5% Pt	2.5:1	2.2	57%	36%	12%	47%
30% ソルビトール	RhReCe	29	なし	5% Rh	1:1:1	2.0	28%	36%	16%	48%
50% グリセロール	PtRe	25	H ₂ O ₂	5% Pt	2.5:1	3.2	66%	43%	16%	40%
50% グリセロール	RhReCe	31	空気酸化された Ti調節剤	5% Rh	1:1:1	1.8	81%	49%	19%	35%
50% ソルビトール	RhReCe	31	空気酸化された Ti調節剤	5% Rh	1:1:1	1.8	60%	41%	14%	46%

^a 含酸素基質の供給速度に基づいた毎時重量空間速度 (WHSV)

【 0 1 0 3 】

実験例 3 3

触媒前駆体の含浸前に、機能化炭素表面を金属酸化物の含浸によって修飾した。バナジウム酸化物トリイソプロポキシド 0.67 g を、無水イソプロパノールで 12 ml まで希釈した。この溶液を、インシピエントウェットングによって、過酸化水素機能化炭素 10 g (上述の実験例 20 を参照) に加えた。一晚 100 °C で湿った炭素を乾燥させた。

【 0 1 0 4 】

実験例 3 4 (RhReCe 触媒、5 重量% ロジウム、Re : Rh : Ce モル比 1 : 1 : 1)

ロジウム(III)ニトレート 3.82 g、過レニウム酸 1.69 g、およびセリウム(III)ニトレート六水和物 2.21 g を、十分な DI 水に溶解させて、溶液 12 ml を作成した。この溶液を、インシピエントウェットングによって、バナジア修飾炭素に加え、一晚 100 °C で真空下で乾燥させた。

【 0 1 0 5 】

実験例 3 5

含酸素化合物を含む液体供給剤を、所望の反応温度で触媒に導入する前に、実験例 2 9、3 1 および 3 4 の触媒を、250 °C で流れる水素の下で前処理した。表 6 は、240 °C および 495 psig で 30 重量% のソルビトールを改質した結果を示している。この表は、Ti または V の添加によって、ソルビトールの変換が大幅に改善したことを示している。

表6 修飾化炭素に支持されたAPR触媒30%ソルビトールの活性

触媒	実験例	炭素前処理	重量% M	モル比 (Re:Rh:Ce)	WHSV (hr ⁻¹) ^a	ガス変換効率 (%)	ガス組成		
							H ₂ (%)	アルカン (%)	CO ₂ (%)
RhReCe	29	なし	5% Rh	1:1:1	2.0	28%	36%	16%	48%
RhReCe	31	空気酸化	5% Rh	1:1:1	1.8	72%	51%	11%	40%
RhReCe	34	H ₂ O ₂ V 調節	5% Rh	1:1:1	1.8	83%	47%	12%	42%

^a 含酸素基質の供給速度に基づいた毎時重量空間速度 (WHSV)

【 0 1 0 6 】

実験例 3 6

塩基を加えることによって、水相改質中に生じる水素の量が大幅に増加することがわかった。表 7 は、様々な量の NaOH および KOH を添加した際の効果を示している。

表7 APR触媒に関する活性および選択性に基づいて供給される塩基性添加物の効果

供給材料	触媒	実験例	塩基	重量% M	モル比 (Re:Rh:Ce または Re:Pt)	WHSV (hr ⁻¹) ^a	ガス変換効率 (%)	ガス組成		
								H ₂ (%)	アルカン (%)	CO ₂ (%)
30% ソルビトール	RhReCe	NA ^b	なし	5% Rh	1:1:1	1.8	70%	47%	12%	40%
30% ソルビトール	RhReCe	b	0.5% NaOH	5% Rh	1:1:1	1.7	71%	53%	8%	39%
30% ソルビトール	RhReCe	b	1.25% NaOH	5% Rh	1:1:1	1.8	78%	57%	8%	37%
30% ソルビトール	RhReCe	b	1.5% NaOH	5% Rh	1:1:1	1.8	75%	56%	8%	34%
30% ソルビトール	RhReCe	b	1.65% NaOH	5% Rh	1:1:1	1.8	73%	56%	8%	34%
30% ソルビトール	PtRe	28	なし	5% Pt	2.5:1	2.2	57%	36%	12%	47%
30% ソルビトール	PtRe	28	2.5% KOH	5% Pt	2.5:1	2.2	64%	55%	7%	36%
50% ソルビトール	RhReCe	31	なし	5% Rh	1:1:1	1.8	81%	49%	19%	35%
50% ソルビトール	RhReCe	31	1.65% NaOH	5% Rh	1:1:1	1.8	75%	57%	12%	33%

^a 含酸素基質の供給速度に基づいて 毎時重量空間速度 (WHSV)

^b (H₂O₂ パナジウム調節化炭素上の) 触媒 調製に関する記載はないが、実験例34と同様の処理を行った

【 0 1 0 7 】

実験例 3 7

実験例 1 の通常の方法に従って、活性炭素に担持された 3 重量% のプラチナ触媒を調製した。二水素ヘキサクロロプラチネート(IV)六水和物 (A l f a A e s a r、39 . 85 % P t) 0 . 7 5 g、過レニウム酸溶液 (A l f a A e s a r、79 . 18 % H R e O₄) 1 . 2 2 g を含む、水溶液 (約 9 . 5 m l) を、過酸化物官能化炭素 10 . 0 g に加えた (C a l g o n 実験例 20 の方法を用いて、U U、官能化された 60 ~ 120 メッシュの篩にかけた)。この混合物を真空下 100 ° C で乾燥させた。

【 0 1 0 8 】

実験例 3 8

含酸素化合物を含む液体供給剤を所望の反応温度で触媒に導入する前に、実験例 3 7 の触媒を、350 ° C で流れる水素の下で調製した。図 5 は、グリセロールの供給速度に基づいて、260 ° C、600 p s i g および 0 . 5 5 W H S V で、50 重量% のグリセロールを改質するためのガスへの部分的な変換の経時的な結果を示している。

【 0 1 0 9 】

実験例 3 9 (R e R h 二元金属触媒、5 重量%、R h、R e : R h モル比 1 : 2)

過レニウム酸溶液 (A l f a A e s a r、76 . 41 % H R e O₄) 0 . 8 5 g を含む水溶液 7 . 6 m l を、インシピエントウェットングによって、実験例 4 の 5 重量% ロジウム触媒 10 . 0 g に加えた。この混合物を真空下 100 ° C で乾燥した。

【 0 1 1 0 】

実験例 4 0 (R e R h 二元金属触媒、5 重量% ロジウム、R e : R h モル比 1 : 1)

過レニウム酸溶液 (A l f a A e s a r、76 . 41 % H R e O₄) 1 . 6 1 g を含む水溶液 7 . 6 m l を、インシピエントウェットングによって、実験例 4 の 5 重量% R h 触媒 10 . 0 g に加えた。この混合物を真空下 100 ° C で乾燥させた。

【 0 1 1 1 】

実験例 4 1 (R e R H 二元金属触媒、5 重量% ロジウム、R e : R h モル比 1 : 1)

ロジウム(III)ニトレート (A l f a A e s a r) 3 . 1 5 g を含む水溶液 15 m l を、インシピエントウェットングによって、活性炭素 (C a l g o n O L C - A W、18 ~ 40 メッシュの篩いにかけた) 19 . 0 g に加えた。この混合物を真空下 100

10

20

30

40

50

°Cで乾燥させた。過レニウム酸水溶液(Alfa Aesar、79.2% HReO_4) 3.14 gを含む水溶液15.2 mlを、さらに適用した。この混合物を真空下100°Cで乾燥させた。

【0112】

実験例42 (ReRh二元金属触媒、5重量%ロジウム、Re:Rhモル比2:1)

ロジウム(III)ニトレート(Alfa Aesar) 1.57 gおよび過レニウム酸溶液(Alfa Aesar、76.41% HReO_4) 3.11 gを含む水溶液7.6 mlが、インシピエントウェッティングによって、活性炭素(Calgon OLC-AW、18~40メッシュの篩いにかけた) 9.53 gに加えられた。この混合物を真空下100°Cで乾燥した。

【0113】

実験例43

レニウムの充填が増大が、アルカン生成物の生成を促進することがわかった。表8は、ReとRhとの比率を変化させつつ、触媒上の2つの濃度のエチレングリコールを改質した結果を示す。この比率が上昇するにつれ、生成ガス中のアルカン濃度が増大した。

表8 APR触媒の活性および選択性に基づいて供給する塩基の添加に関する効果

供給材料	触媒	実験例	T (°C)	重量% Rh	モル比 (Re:Rh)	WHSV (hr^{-1}) ^a	ガス比率 (%)	ガス組成		
								H ₂ (%)	アルカン (%)	CO ₂ (%)
10% エチレングリコール	RhRe	15	210	5%	1:3.8	0.8	36%	65%	7%	27%
10% エチレングリコール	RhRe	39	210	5%	1:2	0.7	89%	59%	12%	29%
10% エチレングリコール	RhRe	40	210	5%	1:1	0.7	100%	48%	24%	27%
30% エチレングリコール	RhRe	41	230	5%	1:1	2.2	19%	60%	10%	28%
30% エチレングリコール	RhRe	42	230	5%	2:1	2.1	20%	53%	17%	30%

^a含酸素基質の供給速度に基づいた毎時重量空間速度(WHSV)

【0114】

記載した実施例および実験例は、例示のみを目的として、限定する趣旨ではなく、従って、発明の範囲は、前述した記載ではなく、添付の特許請求の範囲によって判定される。特許請求の範囲の内容およびその同等の範囲内におけるすべての変形は、特許請求の範囲内に包括される。

【図面の簡単な説明】

【0115】

【図1】図1は、炭化水素および含酸素炭化水素を一酸化炭素および水素に変換する熱力学に関するグラフを示す。

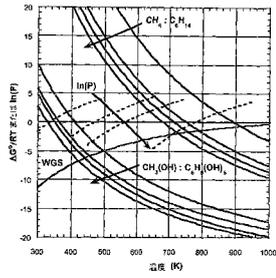
【図2】図2は、ソルビトールから水素、二酸化炭素、水、および各種炭化水素に変換される熱力学に関するグラフを示す。

【図3】図3は、水相改質システムにおける熱効率100%の変換における供給組成物の効果を示すグラフである。

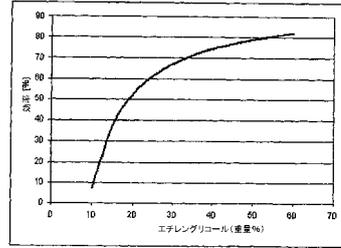
【図4】図4は、本発明の実施例による、触媒の水相改質活性を評価するのに使用可能な反応器システムの概略的な図を示す。

【図5】図5は、本発明の一実施例による、水相改質を用いて、グリセロールからガス相生成物への変換を示すグラフである。

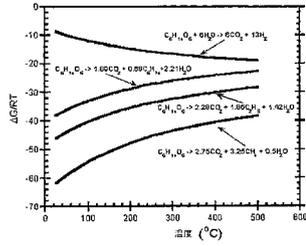
【 図 1 】



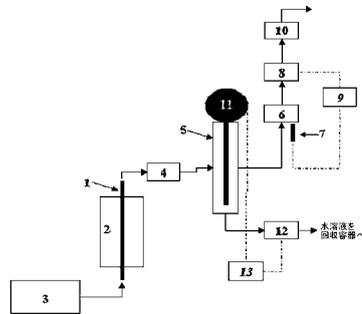
【 図 3 】



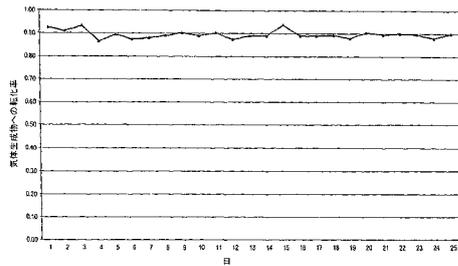
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J	23/656	(2006.01)	B 0 1 J	23/46 3 0 1 M
B 0 1 J	23/755	(2006.01)	B 0 1 J	23/46 3 1 1 M
B 0 1 J	23/889	(2006.01)	B 0 1 J	23/64 1 0 4 M
B 0 1 J	23/89	(2006.01)	B 0 1 J	23/74 3 2 1 M
C 0 7 C	1/20	(2006.01)	B 0 1 J	23/84 3 1 1 M
C 0 7 C	9/04	(2006.01)	B 0 1 J	23/89 M
C 0 7 C	9/06	(2006.01)	C 0 7 C	1/20
C 0 7 C	9/15	(2006.01)	C 0 7 C	9/04
C 0 7 C	9/08	(2006.01)	C 0 7 C	9/06
C 1 0 G	3/00	(2006.01)	C 0 7 C	9/15
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 C	9/08
			C 1 0 G	3/00 B
			C 0 7 B	61/00 3 0 0

- (72)発明者 コートライト,ランディー,ディー.
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 2 6, マディソン, エヌ. アレンストリート 2 0 2
- (72)発明者 フォレンドルフ, ニコラス, ダブリュ.
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 1 5 1, ニューベルリン, サウスピクトリアサークル
4 1 8 5
- (72)発明者 ホーンマン, チャールズ, シー.
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 4, マディソン, ノースストリート 3 2 6
- (72)発明者 マクマホン, ショーン, ピー.
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 1, マディソン, シューマンドライブ 5 9 4 9

審査官 村岡 一磨

- (56)参考文献 特表2005-536624(JP,A)
特表2005-510437(JP,A)
特開昭57-056302(JP,A)
特開昭60-209255(JP,A)
特開2002-105467(JP,A)
特開2005-225898(JP,A)
特開2002-105466(JP,A)
特開昭61-082842(JP,A)
特開2005-254044(JP,A)
特開2005-170712(JP,A)
特開2004-275833(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 3 / 2 6
B 0 1 J 2 3 / 3 6
B 0 1 J 2 3 / 4 2
B 0 1 J 2 3 / 4 4
B 0 1 J 2 3 / 4 6
B 0 1 J 2 3 / 6 5 6
B 0 1 J 2 3 / 7 5 5
B 0 1 J 2 3 / 8 8 9

B 0 1 J	2 3 / 8 9
C 0 7 C	1 / 2 0
C 0 7 C	9 / 0 4
C 0 7 C	9 / 0 6
C 0 7 C	9 / 0 8
C 0 7 C	9 / 1 5
C 1 0 G	3 / 0 0
C 0 7 B	6 1 / 0 0