

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4162713号
(P4162713)

(45) 発行日 平成20年10月8日(2008.10.8)

(24) 登録日 平成20年8月1日(2008.8.1)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 B 21/04 (2006.01)
C O 1 B 23/00 (2006.01)C O 1 B 21/04
C O 1 B 23/00R
L

請求項の数 18 (全 11 頁)

| | |
|---------------|------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願平9-540566 |
| (86) (22) 出願日 | 平成8年5月13日(1996.5.13) |
| (65) 公表番号 | 特表平11-509512 |
| (43) 公表日 | 平成11年8月24日(1999.8.24) |
| (86) 国際出願番号 | PCT/FR1996/000724 |
| (87) 国際公開番号 | W01997/043212 |
| (87) 国際公開日 | 平成9年11月20日(1997.11.20) |
| 審査請求日 | 平成15年3月19日(2003.3.19) |

| | |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | レール・リキード・ソシエテ・アノニム・ プール・レテュード・エ・レクスプロワタ シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ ード フランス国、75321 パリ・セテクス O 7、カイ・ドルセイ 75 |
| (74) 代理人 | 弁理士 鈴江 武彦 |
| (74) 代理人 | 弁理士 村松 貞男 |
| (74) 代理人 | 弁理士 橋本 良郎 |
| (74) 代理人 | 弁理士 白根 俊郎 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】気体組成物に含有されている不純物を除去するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気体組成物中に含まれる不純物である一酸化炭素および水素の少なくとも1つを実質的に除去するための方法であって、

(a) 前記気体組成物に含まれている不純物である一酸化炭素および水素の少なくとも1つを、二酸化チタンと、前記二酸化チタンにより支持された金および/または銀の粒子と、前記二酸化チタンにより支持された少なくとも1つの白金族金属の粒子とを含む触媒と接触させて酸素と反応させ、二酸化炭素と水をそれぞれ生成させ、触媒と接触する前記気体組成物の温度は130℃未満であり、実空間速度は2000h⁻¹未満であり、

(b) 適切な場合には、前記気体組成物から二酸化炭素と水とを除去し、

(c) 不純物である一酸化炭素および/または水素が実質的に存在しない前記気体組成物を回収することを特徴とする方法。

【請求項 2】

触媒が、金およびパラジウムの支持された粒子を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

触媒が、銀およびパラジウムの支持された粒子を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 4】

支持体が、酸化セリウム(CeO₂)により被覆されていることを特徴とする請求項1な

10

20

いし 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

金および／または銀の粒子と白金族金属の粒子との間の重量比が 90 : 10 ないし 10 : 90 であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

金および／または銀の粒子と白金族金属の粒子との間の重量比が 50 : 50 であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

触媒の総重量に対して、金および／または銀の粒子の重量含有量が 0.1 ないし 5 % であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の方法。 10

【請求項 8】

触媒の総重量に対して、金および／または銀の粒子の重量含有量が 0.1 ないし 1.5 % であることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

触媒の総重量に対して、白金族金属の重量含有量が 0.3 ないし 2.5 % であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

触媒の総重量に対して、白金族金属の重量含有量が 0.3 ないし 1 % であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項記載の方法。 20

【請求項 11】

気体組成物が、少なくとも 1 種の不活性ガスと酸素の混合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

気体組成物は、酸素と窒素とを含む混合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 11 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

気体組成物が、空気であることを特徴とする請求項 1 から 12 の何れか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

触媒と接触する気体組成物を 10^5 ないし 3×10^6 Pa の圧力に供することを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項記載の方法。 30

【請求項 15】

触媒と接触する気体組成物を 7×10^5 ないし 1.5×10^6 Pa の圧力に供することを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

触媒と接触する気体組成物の温度が、80 ないし 120 であり、実空間速度が、 1000 ないし 1800 h^{-1} であることを特徴とする請求項 1 ないし 15 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】

空気から、不純物である一酸化炭素および水素の実質的に存在しない窒素を製造するための方法であって、 40

(a) 空気に含まれている不純物である一酸化炭素および水素の少なくとも 1 つを、二酸化炭素と水のそれぞれを生成させるように、二酸化チタンと、前記二酸化チタンにより支持された金および／または銀の粒子と、前記二酸化チタンにより支持されたパラジウムの粒子とにより構成された触媒と接触させて、この空気の酸素と反応させ、触媒と接触するガスの温度は 130 未満 であり、実空間速度は 2000 h^{-1} 未満 であり、

(b) もし必要であれば、二酸化炭素と水とを空気から除去し、

(c) 窒素を空気の酸素から分離し、

(d) 不純物である一酸化炭素と水素とが実質的に存在しない高純度窒素を回収することを特徴とする方法。

【請求項 18】

低温蒸留により、空気の酸素から窒素を分離することを特徴とする請求項17記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、触媒と接触させて酸素と不純物一酸化炭素および水素の1つとを反応させることにより、気体組成物特に空気のような窒素および／またはアルゴンと酸素の混合物に含まれている前記不純物の少なくとも1つを実質的に除去するための方法に関する。

例えば製薬産業および電子産業、特に半導体の製造において、大量の不活性ガス、特にアルゴンおよびとりわけ窒素が用いられる。後者の場合において特に、不活性ガスは可能な限り純粋でなければならず、特に、それらは半導体の品質と性能を損なう恐れのある一酸化炭素および水素のような不純物が実質的に存在しないものでなくてはならない。最近まで、数百体積パーツ・パー・ピリオン(p p b)台の一酸化炭素および／または水素濃度はいまだ許容されていた。

しかしながら現在では、電子産業は、高純度の、すなわち、ほぼ10 ppb未満の水素およびほぼ5 ppb未満の一酸化炭素を含む窒素のような不活性ガスを必要とする。

高純度窒素を製造するために、本出願人はすでに、特許出願EP-A-0.454.531号において、一酸化炭素および／または水素といった不純物が空気から、銅および白金族金属、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金からなる群より選択される少なくとも1つの金属の粒子からなる触媒であって、それらの粒子は高い比表面積を有する担体または支持体上に担持されたもの上に、空気を通過することにより不純物一酸化炭素および／または水素を空気から除去する方法を提案している。担体は、ゼオライト、シリカまたはアルミナからなりうる。触媒を通過することにより処理される空気は、もっとも高頻度には、コンプレッサーを用いて圧縮された空気である。コンプレッサーの出口では、空気は通常80ないし120 の温度を有する。このように精製された空気は、例えば、分子ふるい上での吸着により、含まれていた水および二酸化炭素がなくなっている。これに続いて、空気は、特に酸素である空気のその他の構成成分から窒素を分離するために蒸留カラムに送られる。本出願人は、特に高い粒子含量を含んでいる触媒を用いたこの方法について良好な結果を得ており、それらの粒子は、パラジウムおよび白金である。しかしながら、これらの貴金属は比較的経費がかかり、このことは高純度窒素を製造するための全プロセスをより高価なものとする。

加えて本出願人は、特許出願EP-A-0.454.531号において記載された触媒は、一酸化炭素および水素の効果的な除去のために、例えば1日に2回という頻度の高い再生かまたは約200 の温度の圧縮空気との接触かの何れかを必要としたことに気付いている。

触媒の高頻度の再生は、並行で交互に動作する2つの触媒床を用いることを含み、その一方は空気の精製を可能とし、その間に他方は再生される。上で示されたように、圧縮空気は、通常80ないし120 の温度でコンプレッサーから出て行く。それゆえ、触媒と接触するように入っていく空気を200 の温度に加熱するために必要な手段が必要とされる。本出願人は、特許出願EP-A-0.454.531号にしたがう触媒の使用は、特に消費されるエネルギーの観点から高価である前記加熱手段故に高価な装置を必要とすることに気付いている。

本出願人はこのように、上記の欠点なく、不純物一酸化炭素および水素の一又は他を実質的に除去しうるプロセスを決定するために研究してきた。

このように、本発明の第1の目的は、低貴金属含有率を有する触媒とともに用いうる、圧縮された気体から前記不純物の少なくとも1つを除去するための方法にある。

本発明の第2の目的は、触媒を再生するかまたは処理すべき気体組成物を約200 の温度に加熱する必要なしに、例えば数週間、数ヶ月または数年間といった長期間にわたって行いうるような方法にある。

このように本発明は、気体組成物に含まれる不純物である一酸化炭素および水素の少なくとも1つを実質的に除去するための方法であって、

(a) 前記気体組成物に含まれている不純物である一酸化炭素および水素の少なくとも1

10

20

30

40

50

つを、二酸化チタンと、前記二酸化チタンにより支持された金および／または銀の粒子と、前記二酸化チタンにより支持された少なくとも1つの白金族金属の粒子とを含む触媒と接触させて酸素と反応させ、二酸化炭素と水をそれぞれ生成させ、触媒と接触する前記気体組成物の温度は130℃未満であり、実空間速度は2000h⁻¹未満であり、

(b) 適切であれば、前記気体組成物から二酸化炭素と水とを除去し、

(c) 不純物である一酸化炭素および／または水素が実質的に存在しない前記気体組成物を回収する

ことを特徴とする方法に関する。

本発明は以下で詳細に、および、一方で本発明の方法にしたがって、そして第2に本発明にしたがっていない方法により、空気からの水素の除去を示す図1と関連して記載される。

本発明の好ましい態様によれば、触媒は、金およびパラジウムの支持された粒子により構成される。

本発明のもう1つの好ましい態様によれば、触媒は、銀およびパラジウムの支持された粒子により構成される。

粒子は一般的に鉱物支持体により支持される。この鉱物支持体は二酸化チタン(TiO₂)が好ましいが、しかしアルミナ、ゼオライトおよびシリカからなる群からもまた選択されうる。アルミナは、ガンマアルミナまたはアルファアルミナであり得る。ゼオライトは、ゼオライト13Xおよび10XのようなゼオライトX、ゼオライト5Aまたは4AのようなゼオライトA、ゼオライトY、リョウ沸石、モルデナイトまたはシリカライトからなる群より選択されうる。そのようなゼオライトは、例えば、米国特許第2,882,244号、米国特許第3,140,932号および米国特許第3,140,933号に記載されている。

金および／または銀の粒子と白金族金属の粒子との間の重量比は、10:90ないし90:10であり得る。好ましくは、その比は、50:50のオーダーである。重量による金および／または銀粒子含有量は、触媒の全重量の0.1ないし5%、好ましくは0.1ないし1.5%でありうる。重量による白金族金属含有量は、通常、触媒の全重量の0.3ないし2.5%、好ましくは0.3ないし1%である。

特に機械的特性を高める目的で、上記で定義した触媒を酸化セリウム(CeO₂)で被覆することが有利であり得る。酸化セリウム(CeO₂)被覆の重量は、触媒の重量の5ないし15%であり得る。

前記支持体は、例えばチップまたはハニカム(単一構造(monolithic structure))の形態におけるようにさまざまな形態で存在することができるが、しかし反応器に容易に充填しうるビーズまたはロッドの形態において用いることが好ましいであろう。

用いられる支持体は通常多孔質であり、1cm³/g以下の、好ましくは0.2ないし0.5cm³/gの孔体積を有しうる。

支持体の孔の半径は、25nm以下、好ましくは1ないし15nmであり得る。支持体の比表面積は、10ないし300m²/g、好ましくは50ないし250m²/g、さらにより好ましくは50ないし150m²/gであり得る。支持体の密度は、500ないし1000g/lでありうる。支持体がTiO₂のとき、好ましい密度は600ないし900g/lである。

本発明の方法において用いられる触媒は、共沈殿または含浸の既知のプロセスにより調製されうる。含浸プロセスにより調製された触媒が好ましい。触媒は、選択された支持体を金および／または銀の塩および少なくとも1つの白金系列の金属の塩からなる溶液で含浸させることにより調製されうる。前記金および／または銀の塩または前記白金族金属塩は、ハロゲン化物、特に塩化物、または有利には硝酸塩でありうる。含浸に続いて、含浸された支持体は、例えば、50ないし150℃の温度に、12ないし48時間供すことにより乾燥される。次いで、支持体は300ないし550℃の温度で焼成される。乾燥された含浸支持体の焼成は、空気、特に乾燥空気中で行われうる。焼成に続いて、金属粒子は、熱の作用の下で、例えば、水素のような還元ガスまたは水素と窒素のような不活性ガスとの混合物を支持体上に吹き付けることにより、還元される。

本発明による方法は、特に、少なくとも1種の不活性ガスと酸素との混合物からなる気体組成物について用いられる。不活性ガスは窒素またはアルゴンであり得る。好ましくは気体組成物は空気である。

触媒と接触する不純物一酸化炭素および水素の反応は、特に気体組成物が空気からなるときは気体組成物中に含まれている酸素を用い、または前記気体組成物に加えられた酸素により行われる。このように加えられる酸素の量は、すくなくとも前記不純物から二酸化炭素と水を生成するために必要とされる化学量論的な量と等価でなければならない。

触媒と接触することにする前記不純物と酸素との間の反応は、一般的に、130未満の温度で、特に-40ないし130の温度で、好ましくは80ないし120の温度で、気体組成物を用いて行われる。

不純物が本発明の方法による触媒との接触において酸素と反応するとき、気体組成物は 10^5 ないし 3×10^6 Pa、より一般的には 7×10^5 ないし 1.5×10^6 Paの圧力を受け得る。

触媒と接触する気体組成物は、処理される気体組成物の圧力と温度の関数である実空間速度 (real space velocity) を有する。一般的に、実際の空間速度は、 2000h^{-1} 未満であり、好ましくは 1000 ないし 1800h^{-1} である。

本発明の方法により処理される気体組成物の一酸化炭素および水素含有量は、それぞれの不純物について、通常40ppm(体積による百万あたりの部)未満であり、より一般的には、1ppmないし200ppb台である。本発明の方法の実行後に回収される気体組成物は、10ppb未満の水素および5ppb未満の一酸化炭素を含みうる。これらの含有量は、一般的に電子産業の仕様に見合うものである。

前記不純物と酸素との反応に続いて、生成した二酸化炭素と水が前記気体組成物から除去されうる。この除去は、分子ふるいまたはアルミナのような吸着剤を用いた従来の方法により行われる。気体組成物が、主に酸素およびもし適切であればアルゴンといった空気のその他の構成成分から窒素を分離する目的で低温蒸留により後に処理されるべき空気であるとき、水と二酸化炭素の除去はさらに特に必要とされる。

不純物一酸化炭素と水素が存在しないかまたは実質的に存在しない、回収された気体組成物は、それが気体の混合物からなるとき、それを構成している気体のあるものまたはそれを分離する目的で、次に処理されうる。このように、もし前記気体組成物が空気からなるとき、本発明による方法に続いて回収された空気は、窒素および/またはアルゴンが空気の酸素から分離されるように処理されうる。この分離は、選択的吸着(PSA及びVSAプロセス)または膜分離により低温蒸留の従来の方法を用いて行われる。

本発明のもう1つの側面によれば、本発明は、空気から不純物である一酸化炭素および水素が実質的に存在しない窒素を製造するための方法であって、

(a) 空気に含まれている不純物である一酸化炭素および水素の少なくとも1つを、二酸化炭素と水のそれぞれを生成させるように、二酸化チタンと、前記二酸化チタンにより支持された金および/または銀の粒子と、前記二酸化チタンにより支持されたパラジウムの粒子とから構成された触媒と接触させて、該空気の酸素と反応させ、触媒と接触するガスの温度は130未満であり、実空間速度は 2000h^{-1} 未満であり、

(b) もし必要であれば、二酸化炭素と水とを空気から除去し、

(c) 窒素を空気の酸素から分離し、

(d) 不純物である一酸化炭素と水素とが実質的に存在しない高純度窒素を回収することを特徴とする方法に関する。

空気中の酸素から窒素を分離するための方法は、従来の低温蒸留プロセスが好ましい。以下の例は本発明を例証するために与えられる。

例 1

本発明に従ってか従わずに、アルミナビーズ上に担持された金属粒子からなるさまざまな触媒を反応器に充填した。反応器内では、空気から不純物一酸化炭素および水素を除去する目的で7バールの空気流を確立した。反応器を通過する空気の実空間速度は 1800h^{-1} であった。

10

20

30

40

50

処理される空気の上流側（反応器への流入側）と下流側（反応器からの流出側）の一酸化炭素および水素含有量を、トレース・アナリティカル（Trace Analytical）社から供給されているRGA3アナライザーを用いて決定した。そのアナライザーの検出限界は、水素については5 ppb以下であり、一酸化炭素については3 ppb未満である。

本発明による方法は、単一床に配置され、再生する必要がない触媒により実施されうる。実際、本発明による触媒は、数ヶ月または数年の期間にわたってさえ、80ないし120

の温度で、電子産業の仕様を充足するような方式で、気体化合物から不純物一酸化炭素および水素を除去することを可能とする。その時間間隔の後に、使用された触媒床は単純に新しい床により置換しうる。

触媒機能の持続時間（時間単位で）ならびに処理される空気の上流側と下流側の水素と一酸化炭素の含有量が、以下の表Iにおいて示される。

稼動寿命は、下流側での水素および一酸化炭素含有量が、電子産業の仕様、すなわち、水素について10 ppb未満の含有量および一酸化炭素について5 ppb未満の含有量に見合う時間である。試験は、下流側での含有量がそのように規定された値を超えるとすぐに停止した。しかしながら、研究者が、研究の持続時間が触媒の効果に関して十分に立証されたと考えた限りで、下流側の含有量が仕様にしたがったままであったときにも試験は故意に中断し得たであろう。

表 I

| 試験 | 温度 (°C) | 触媒 含有量 (重量 %) | | 上流側 含有量 (ppb) | | 下流側 含有量 (ppb) | | 上流側空 気の H ₂ O 含有量 (g/Nm ³) | 持続 時間 (h) |
|----|------------|------------------------|-----|---------------------|-----|---------------------|----|---|-----------------|
| | | Au | Pd | H ₂ | CO | H ₂ | CO | | |
| 1 | 110 | 0.5 | 0.5 | 1400 | 350 | ND | 3 | 7 | 150 |
| A | 110 | — | 2 | 1500 | 350 | 15 | 3 | 7 | 2 |
| B | 100 | — | 0.5 | 600 | 300 | 100 | 5 | 1 | 2 |
| C | 120 | 0.5 | — | 600 | 300 | 480 | 5 | 1 | 2 |

ND=検出されず

試験1は本発明に従うものである。

試験A、B及びCは比較例である。

表Iは、貴金属金とパラジウム（Au + Pd）を1重量%含む本発明による触媒が、2重量%のパラジウムを含む従来の触媒よりもはるかに長い稼動寿命を有し、より優れた有効性（不純物除去）をも有することを示す。

試験Cにおいて用いられた温度は、試験Bにおいて用いられた温度より高かったにもかかわらず、試験B及びCもまた、パラジウム粒子のみを含む触媒は、金粒子のみを含む触媒よりもより有効であることを示す。

例2

例1において用いたものと同様の反応器に、二酸化チタンロッド上に担持された金属粒子からなる本発明によるかよらない、さまざまな触媒を充填した。担体の密度は915g/lであり、その比表面積は140m²/gであった。触媒は、酸化セリウム（CeO₂）で被覆されているかまたはされていなかった。

反応器は、1800 h⁻¹の実空間速度で、1000 ppbの水素と500 ppbの一酸化炭素を含む7バールの空気を処理するために用いられた。

空気の上流側での水含有量、空気の下流側での一酸化炭素および水素含有量ならびに触媒稼動寿命（例1参照）が、下の表IIにおいて示される。

10

20

30

40

表 I I

| 試験 | 温度 (°C) | 触媒 含有量 (重量%) | | CeO ₂ Au Pd | 上流側 含有量 (ppb) H ₂ CO | 上流側空気 のH ₂ O含 有量 (g/Nm ³) | 稼動 寿命 (h) |
|----|------------|--------------------|-----|---------------------------|--|---|-----------------|
| | | Au | Pd | | | | |
| 2 | 100 | 0.5 | 0.5 | Y | ND 3 | 7 | 125 |
| 3 | 110 | 0.5 | 0.5 | Y | ND 3 | 10 | 50 |
| 4 | 110 | 0.5 | 0.5 | Y | ND 3 | 7 | 60 |
| 5 | 120 | 0.5 | 0.5 | Y | ND 3 | 10 | 24 |
| 6 | 100 | 0.5 | 0.5 | N | 10 3 | 10 | 20 |
| 7 | 110 | 0.5 | 0.5 | N | ND 3 | 10 | 150 |
| D | 110 | — | 2 | Y | 20 3 | 7 | 4 |
| E | 110 | — | 2 | N | 25 3 | 10 | 20 |

ND=検出されず

Y=酸化セリウム被覆

N=酸化セリウムで被覆せず

試験2ないし7は本発明に従うものである。

試験DおよびEは本発明によらないものである。比較試験Dは、0.5%パラジウムおよび0.5%の金を用いず、2%パラジウムを含む触媒を用いるほかは試験4と同じ条件の下で行った。本発明による触媒は、本発明によらない触媒よりも少なくとも15倍長い稼動寿命を可能にし、2倍小さい貴金属含有量によりよい不純物除去を確実にすることが観察されるであろう。

試験7は比較試験Eと同じ条件の下で行ったがしかし、2倍小さい貴金属含有量においてであった。試験Eによる触媒では、20時間未満の持続時間の間、仕様に合致する精製を可能とするのみであった。試験7は150時間の間仕様に合致する精製が可能であったので、そこで故意に中断した。

例3

例1において用いたものと同様の反応器に、アルミナ支持体または例2におけるものと同様の二酸化チタン支持体上に支持された金属粒子からなるさまざまな触媒を充填した。

500 ppbの水素およびさまざまな濃度の水を含む空気を触媒を用いて2時間処理した。水素の全除去を達成するために必要とされる最小温度を測定し、報告した。得られた結果は以下の表I I Iにおいて示される。

表 III

| 試験 | 担体 | 触媒含有量 (重量%) | | | CeO ₂ | H ₂ Oについての最小温度 (°C) | | |
|----|--------------------------------|----------------|-----|-----|------------------|-----------------------------------|--------------------|---------------------|
| | | Au | Ag | Pd | | 1g/Nm ³ | 6g/Nm ³ | 10g/Nm ³ |
| 8 | TiO ₂ | 0.5 | — | 0.5 | N | 70 | 100 | 110 |
| 9 | TiO ₂ | 0.5 | — | 0.5 | Y | — | 100 | 110 |
| 10 | TiO ₂ | — | 0.5 | 0.5 | N | — | 105 | 115 |
| F | TiO ₂ | — | — | 2 | N | 70 | 115 | 120 |
| G | TiO ₂ | — | — | 2 | Y | — | 115 | 120 |
| H | Al ₂ O ₃ | — | — | 2 | Y | 100 | 110 | 120 |

Y=CeO₂被覆N=CeO₂被覆せず

試験8ないし10は本発明に従うものであった。それらは、1重量%の重金属(Au + PdまたはAg + Pd)を含む触媒を用いて行った。試験FないしHは本発明に従うものではない。それらは2重量%のパラジウムを用いて行った。

これらの試験は、本発明に従う触媒は、同じく優れた結果を出すに当たって、少ない量の貴金属を使用することを可能にすることを示す。

例4

例1におけるものと同様の反応器に、二酸化チタンロッド担体上に担持された、パラジウムの粒子と金の粒子からなる本発明による触媒を充填した。触媒のパラジウムと金の含有量はそれぞれについて0.5%であった。

並行して、例1におけるものと同様の反応器に、TiO₂ロッド(触媒の全重量の1%(m/m))上に担持された、パラジウム粒子からなる本発明によらない触媒を充填した。TiO₂の密度は780g/lであり、その比表面積は95m²/gであった。

それぞれの反応器は、7バールの圧力の下で、約1000ppbの水素および10g/Nm³の水を含む、同じ気流(2つの並行な流れに分けられた)を処理するために用いた。72日間にわたって、反応器流入部での空気の実空間速度は1800h⁻¹であった。その期間の後に、空間速度は1200h⁻¹に減少した。

得られた結果を図1に示す。それらの結果は特に、8日目のときに、本発明によらない触媒により処理された空気の水素含有量が、10ppbに達し、次いでこれを超えたことを示す。

同じ量の貴金属について、本発明に従う触媒は11日間10ppb未満の含有量を維持した。

加えて、空気の時空間速度が1200h⁻¹に減少したとき、処理された空気の水素含有量が、本発明によらない触媒を用いたとき、8日間10ppb未満に維持されうるのみであった。しかしながら、同じ条件の下で、本発明による触媒を用いたとき、水素含有量は、少なくとも28日の期間にわたって検出限界未満であった。

例5

例1におけるものと同様の反応器No.1に、二酸化チタンロッド上に支持されたパラジウム粒子からなる本発明による触媒を充填した。触媒のパラジウム含有量は0.5%であった。

触媒の密度は780g/lであり、その比表面積は95m²/gであった。

並行して、例1におけるものと同様の反応器No.2に、パラジウム粒子(触媒の全重量の0.5%)を担持している酸化ジルコニア(ZrO₂)ビーズからなる本発明によらない触媒を充填した。酸化ジルコニアの密度は1200g/lであり、その比表面積は95m²/gであった。

同じ空気流(2つの並行流に分割される)を、7バールの圧力の下でそれぞれの反応器において処理した。空気は、ほぼ1000ppbのH₂(上流側での含有量)および1g/Nm³の水を含んでいた。

反応器の流入側での空気の実空間速度は1800h⁻¹であり、操作温度は120度であった。

10

20

30

40

50

10時間の試験の後、反応器No.2に含まれる ZrO_2 上に支持された0.5%Pdの触媒充填物を、酸化マグネシウム(MgO)ビーズ上に支持された0.5%Pdの触媒充填物に置換した。後者の密度は950g/lであった。試験条件(圧力、流量、汚染レベル、その他)は、0.5%Pdを担持する酸化ジルコニアムビーズで満たされたときの反応器No.2において行った試験におけるものと同様であった。

3つの触媒で得られた結果は下の表IVにおいて示される。

表IV

| 試験 | 担体 | 触媒含有量 | 下流での汚染物質含有量(ppb) | | 稼動寿命(h) |
|----|---------|--------|------------------|----|---------|
| | | | H_2 | CO | |
| 11 | TiO_2 | 0.5%Pd | ND | 3 | 200 |
| I | ZrO_2 | 0.5%Pd | 400 | 3 | 10 |
| J | MgO | 0.5%Pd | 420 | 3 | 10 |

ND=検出されず

表IVは、試験I及びJが本発明によらないものであるのに対し、試験11が本発明によるものであることを示す。

実際、3つの試験された触媒は、同一の質量のPd粒子(0.5%Pd)を含んでいたが、Pd担持 TiO_2 支持体のみが H_2 の最大除去(検出されず)を可能とした。このように有効性の差異は支持体のタイプ(TiO_2)に関連する。

例6

例1におけるものと同様の反応器No.1に、0.5%Pd+5%Ag(触媒の総質量の%)を担持する TiO_2 ロッドからなる本発明による触媒を充填した。触媒の密度は850g/lであり、その比表面積は150m²/gであった。

並行して、例1におけるものと同様の反応器No.2に、0.5%Pd+5%Agを支持する Al_2O_3 ビーズからなる本発明によらない触媒を充填した。触媒の密度は670g/lであり、その比表面積は120m²/gであった。

それぞれの反応器は、7バールの圧力の下で、約1000ppbの H_2 (上流側での含有量)および8g/Nm³の水を含む同じ空気流(2つの並行流に分割された)を処理した。反応器流入部での空気の実空間速度は1800h⁻¹であり、操作温度は110℃であった。

2つの触媒について得られた結果は、下の表Vにおいて報告される。

表V

| 試験 | 担体 | 触媒含有量(%、m/m) | | 下流含有量 H_2 (ppb) | 持続時間(h) |
|----|-----------|--------------|----|-------------------|---------|
| | | Pd | Ag | | |
| 12 | TiO_2 | 0.5 | 5 | ND | 400 |
| K | Al_2O_3 | 0.5 | 5 | 800 | 200 |

ND=検出されず

上の表Vは、試験Kが本発明によらないものであるのに対し、試験12が本発明によるものであることを示す。

もう一度、用いられる2つの支持体は同じ濃度のPd(0.5%)およびAg(5%)粒子を含むけれども、試験12(本発明によるもの)における触媒のみが、空気流の精製および汚染物質の H_2 の除去において最大の有効性(H_2 は検出されない)を可能にする。

さらにその上、従来の支持体 Al_2O_3 はほとんど無効であることが観察されるであろう。

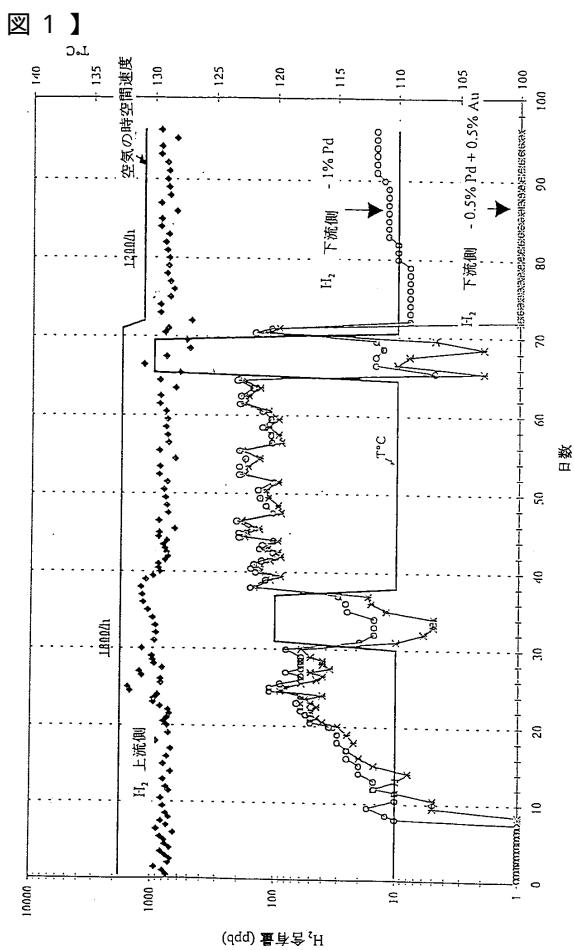
下流の空気流にはいまだ80%の H_2 不純物が含まれている。

このように支持体(TiO_2)の役割とタイプは、このタイプの精製プロセスにおいて、主要

な重要性を有している。

このように、上記の試験は、本発明による触媒の驚くべき有効性を明らかに示す。

Figure 1



フロントページの続き

(72)発明者 ガリ、ダニエル

フランス国、78180 モンティーニ・ル・ブルトヌー、アレ・ドゥ・ベル・イール 10

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開平08-229391(JP,A)

特開平07-138007(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 21/00 - 38/00