

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-510687

(P2016-510687A)

(43) 公表日 平成28年4月11日(2016.4.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/83 (2006.01)	B O 1 J 23/83 M	4 G 1 6 9
B O 1 J 37/16 (2006.01)	B O 1 J 37/16	
B O 1 J 23/78 (2006.01)	B O 1 J 23/78 M	
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10 3 O 1 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2015-560691 (P2015-560691)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年3月6日 (2014.3.6)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成27年10月28日 (2015.10.28)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/054362		B A S F S E
(87) 国際公開番号	W02014/135642		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成26年9月12日 (2014.9.12)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	13158074.8	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成25年3月7日 (2013.3.7)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	シュンク, シュテファン
(31) 優先権主張番号	13194345.8		ドイツ、69126 ハイデルベルク、フランクフルツケンペルク-シュトラッセ 84
(32) 優先日	平成25年11月26日 (2013.11.26)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素の存在下において炭化水素を改質するためのニッケルヘキサアルミネート含有触媒

(57) 【要約】

本発明は、二酸化炭素の存在下における炭化水素、好ましくはメタン改質用のニッケルヘキサアルミネート含有触媒であって、ヘキサアルミネートを65～95質量%、好ましくは70～90質量%の範囲の割合で、 LaAlO_3 、 SrAl_2O_4 及び、 BaAl_2O_4 からなる群から選択される結晶質の酸化物の二次相を5～35質量%、好ましくは10～30質量%の範囲で含むニッケルヘキサアルミネート含有触媒に関する。触媒のBET表面積は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。触媒のモルニッケル含有量は、3mol%以下、好ましくは2.5mol%以下、より好ましくは2mol%以下である。層間カチオンは好ましくは、Ba及び/又はSrである。触媒の製造方法は以下の工程：(i)金属塩、好ましくはNiとSr及び/又はLaの硝酸塩と、ナノ粒子状アルミニウム源との混合物の製造する工程、(ii)成形する工程、及び(iii)焼成する工程を含む。本発明の触媒を改質工程において、好ましくは800を超えて温度で、炭化水素、好ましくはメタン、及び CO_2 に接触させる。触媒はまた、ニッケルの構造的な特性とニッケルの好ましい特性によって優れており、すなわち、ニッケル粒子は大部分は正方晶型であり、粒子は、50nm以下、好ましくは40nm以下、特に好ましくは30nm以下の大きさであり、成長したヘキサアルミネート粒子として細かく分散して存在している。触媒は、炭素質の堆積が形成される傾向が非常に低い。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

’ ’ - アルミネート及び / 又はマグネトブランバイトの状態のヘキサアルミネートを含有する酸化物担体材料並びに金属ニッケル粒子を含有する炭化水素及び CO_2 の改質触媒であって、

該触媒中の前記金属ニッケル粒子の大部分が正方晶型であり、

前記金属ニッケル粒子が、成長した粒子として前記酸化物担体材料の表面上に細かく分布され、

前記金属ニッケル粒子の平均粒径が、 50 nm 以下、好ましくは 40 nm 以下、及び、特に好ましくは 30 nm 以下であることを特徴とする改質触媒。

10

【請求項 2】

前記触媒の酸化物相が、前記ヘキサアルミネートを、少なくとも $65 \sim 95$ 質量%、好ましくは $70 \sim 90$ 質量%、及び、結晶酸化物の二次相を、 $5 \sim 35$ 質量%、好ましくは $10 \sim 30$ 質量%含み、

前記ヘキサアルミネートを含む相が、 Ba 、 Sr 及び La からなる群からの少なくとも1個の層間カチオンを含み、

アルミニウムに対する前記層間カチオンのモル比が、 $1 : 6 \sim 11$ 、好ましくは $1 : 7 \sim 10$ 、及び、特に好ましくは、 $1 : 8 \sim 10$ の範囲であり、

前記結晶酸化物の二次相が、少なくとも LaAlO_3 、 SrAl_2O_4 及び / 又は BaAl_2O_4 を含み、

20

前記触媒の BET 表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭化水素及び CO_2 の改質触媒。

【請求項 3】

前記触媒の前記ニッケルの含有量が、 $3\text{ mol}\%$ 以下、好ましくは $2.5\text{ mol}\%$ 以下、及び、より好ましくは、 $2\text{ mol}\%$ 以下であり、

前記ニッケル粒子の主な部分が、前記ヘキサアルミネート相の表面に存在することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の炭化水素及び CO_2 の改質触媒。

【請求項 4】

非還元状態における請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の炭化水素及び CO_2 の改質触媒製造用の前駆体触媒であって、

30

該前駆体触媒が、ニッケル - バリウムヘキサアルミネートを、少なくとも $65 \sim 95$ 質量%、好ましくは $70 \sim 90$ 質量%含み、

前記改質触媒中の前記ヘキサアルミネートが、 35.72° で $[114]$ 反射を有する’ ’ - アルミネートの状態で存在し、

前記改質触媒が、前記結晶酸化物の二次相を $5 \sim 35$ 質量%、好ましくは $10 \sim 30$ 質量%含み、

前記改質触媒の前記ニッケル含有量が、 $3\text{ mol}\%$ 以下、好ましくは $2.5\text{ mol}\%$ 以下、及び、より好ましくは $2\text{ mol}\%$ 以下であり、

前記改質触媒の Al に対する Ba のモル比が、 $1 : 6 \sim 11$ 、好ましくは $1 : 7 \sim 10$ 及び、特に好ましくは $1 : 8 \sim 10$ であり、

40

前記結晶酸化物の二次相が、少なくとも BaAl_2O_4 を含み、

前記触媒の BET 表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする前駆体触媒。

【請求項 5】

非還元状態で存在する請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の炭化水素及び CO_2 の改質触媒製造用の前駆体触媒であって、

該前駆体触媒が、マグネトブランバイトの状態のニッケル - ストロンチウムヘキサアルミネートを、少なくとも $65 \sim 95$ 質量%、好ましくは $70 \sim 90$ 質量%、及び、前記結晶酸化物の二次相を、 $5 \sim 35$ 質量%、好ましくは $10 \sim 30$ 質量%含み、

前記改質触媒の前記ニッケル含有量が、 $3\text{ mol}\%$ 以下、好ましくは $2.5\text{ mol}\%$ 以

50

下、及び、より好ましくは $2 \text{ mol} \%$ 以下であり、

前記改質触媒の Al に対する Sr のモル比が、 $1 : 6 \sim 11$ 、好ましくは $1 : 7 \sim 10$ 、及び、特に好ましくは $1 : 8 \sim 10$ の範囲であり、

前記結晶酸化物の二次相が、少なくとも SrAl_2O_4 を含み、

前記改質触媒の BET 表面積が、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする前駆体触媒。

【請求項 6】

非還元状態で存在する請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の炭化水素及び CO_2 の改質触媒製造用の前駆体触媒であって、

該前駆体触媒が、ニッケルヘキサアルミネートを、少なくとも $65 \sim 95$ 質量%、好ましくは $70 \sim 90$ 質量%、及び前記結晶酸化物の二次相を、 $5 \sim 35$ 質量%、好ましくは $10 \sim 30$ 質量% 含み、

前記改質触媒が、合成のためのナノ粒子状アルミニウムオキシドヒドロキシド源を使用して製造されることができ、

前記改質触媒の前記ニッケル含有量が、 $3 \text{ mol} \%$ 以下、好ましくは $2.5 \text{ mol} \%$ 以下、及び、より好ましくは $2 \text{ mol} \%$ 以下であり、

該ニッケルヘキサアルミネートを含有する相が、Ba、Sr 及び La からなる群から少なくとも 1 個の層間カチオンを含み、

アルミニウムに対する前記層間カチオンのモル比が $1 : 6 \sim 11$ 、好ましくは $1 : 7 \sim 10$ 及び、特に好ましくは、 $1 : 8 \sim 10$ の範囲であり、

前記結晶酸化物の二次相が、少なくとも LaAlO_3 、 SrAl_2O_4 及び BaAl_2O_4 を含み、

前記改質触媒の BET 表面積が、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする前駆体触媒。

【請求項 7】

非還元状態における請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の炭化水素及び CO_2 の改質触媒製造用の前駆体触媒であって、

該前駆体触媒が、 35.72° で $[114]$ 反射を有する γ -アルミネート及び / 又はマグネトブランタイトの状態のニッケルヘキサアルミネートを、少なくとも $65 \sim 95$ 質量%、好ましくは $70 \sim 90$ 質量%、及び、前記結晶酸化物の二次相を、 $5 \sim 35$ 質量%、好ましくは $10 \sim 30$ 質量% 含み、

前記改質触媒が、合成のためのナノ粒子状アルミニウムオキシドヒドロキシド源を使用して製造されることができ、

前記改質触媒の前記ニッケル含有量が、 $3 \text{ mol} \%$ 以下、好ましくは $2.5 \text{ mol} \%$ 以下、及び、より好ましくは $2 \text{ mol} \%$ 以下であり、

前記ニッケルヘキサアルミネートを含有する相が、Ba 及び Sr からなる群からの少なくとも 1 個の層間カチオンを有し、

前記改質触媒のアルミニウムに対する前記層間カチオンのモル比が、 $1 : 6 \sim 11$ の範囲、好ましくは $1 : 7 \sim 10$ 、及び、特に好ましくは $1 : 8 \sim 10$ の範囲であり、

前記結晶酸化物の二次相が、少なくとも SrAl_2O_4 及び / 又は BaAl_2O_4 を含み、

前記改質触媒の BET 表面積が、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする前駆体触媒。

【請求項 8】

前記改質触媒の X 線回折パターンが、せいぜい少量の γ -、及び / 又は δ -、及び / 又は ϵ -、及び / 又は ζ -アルミニウムオキシドを示し、

前記 γ -アルミニウムオキシドの量が、 10 質量%未満、好ましくは 5 質量%未満、及び、特に好ましくは 2 質量%未満であることを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の炭化水素及び CO_2 の改質触媒。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の炭化水素及び CO_2 の改質触媒の製造方法であって

、

前記改質触媒が、ニッケルヘキサアルミネート含有主相を、少なくとも 65 ~ 95 質量 %、好ましくは 70 ~ 90 質量 %、及び、結晶酸化物の二次相を、5 ~ 35 質量 %、好ましくは 10 ~ 30 質量 % 含み、

製造工程が以下の工程：

(i) ナノ粒子状アルミニウムオキシドヒドロキシド源と、La、Sr 及び Ba からなる群からの元素を含む金属塩及びニッケル塩をも接触させる工程であって、

ニッケル含有量が 3 mol % 以下、好ましくは 2 . 5 mol % 以下、及び、より好ましくは 2 mol % 以下であり、

アルミニウムに対する層間カチオンのモル比が、1 : 6 ~ 11、好ましくは 1 : 7 ~ 10 及び、特に好ましくは 1 : 8 ~ 10 である工程と、

(i i) 出発成分を均質に混合する工程と、

(i i i) 少なくとも乾燥させ、塩を分解し、及び / 又は混合物を成形する工程と、

(i v) 900 以上の温度で焼成する工程と、工程 (i v) の後に続く、触媒を還元処理する工程と、を含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 10】

金属塩が、硝酸塩の状態で使用され、

及び / 又はアルミニウム源が、ナノ粒子状アルミニウムオキシドヒドロキシドの状態で使用され、

及び / 又は水が、溶媒として使用されることを特徴とする請求項 9 に記載の炭化水素及び CO_2 の改質触媒の製造方法。

【請求項 11】

以下の工程：

(a . 1) 炭化水素、好ましくはメタン、及び CO_2 を含む改質ガスと、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のニッケルヘキサアルミネート含有触媒又は、請求項 7 又は 8 に記載の方法によって製造される触媒とを接触させる工程と、

(a . 2) 前記改質ガスを前記触媒と接触させる際に、800 を超える温度で、及び、より好ましくは 850 を超える温度で加熱する工程と、

(a . 3) 反応を行う間に、5 パールを超える処理圧力で、好ましくは 10 パールを超える処理圧力で、及び、より好ましくは 15 パールを超える処理圧力で反応器を運転させる工程と、

(a . 4) 該改質ガスを、500 ~ 20000 hr^{-1} の範囲、好ましくは 1500 ~ 10000 hr^{-1} の範囲、及び、より好ましくは 2000 ~ 5000 hr^{-1} の範囲の GHSV で該触媒と接触させる工程と、

を含むことを特徴とする CO_2 の存在下における炭化水素、好ましくはメタンの改質方法。

【請求項 12】

工程 (a . 1) で記述された前記改質ガスが、最大で 70 体積 %、好ましくは最大で 50 体積 %、及び、特に好ましくは最大で 30 体積 % の水含有量を有することを特徴とする請求項 11 に記載の二酸化炭素の存在下における炭化水素、好ましくはメタンの改質方法。

【請求項 13】

前記触媒が、還元状態で使用され、又は還元工程が、触媒工程よりも先に行われることを特徴とする請求項 11 又は 12 の何れかに記載の二酸化炭素の存在下における炭化水素、好ましくはメタンの改質方法。

【請求項 14】

出発流体が、水蒸気を含み、

出発流体が、成分 CH_4 / CO_2 / H_2O が、好ましくは、35 / 35 / 30 から 45 / 45 / 10 の範囲で、25 / 25 / 50 から 50 / 50 / 0 のガス体積比で存在する構

10

20

30

40

50

成を有することを特徴とする請求項 11 ~ 13 の何れか 1 項に記載の二酸化炭素の存在下における炭化水素、好ましくはメタンの改質方法。

【請求項 15】

工程で製造される合成ガスが、0.8 ~ 2.0 の範囲の H_2 / CO 比を有し、

該合成ガスの H_2 / CO 比が、好ましくは、0.9 ~ 1.1 の範囲であることを特徴とする請求項 11 ~ 14 の何れか 1 項に記載の二酸化炭素の存在下における炭化水素、好ましくはメタンの改質方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 CO_2 の存在下における炭化水素、好ましくは CH_4 の改質用のニッケルヘキサアルミネート含有触媒であって、La、Sr、Ba からなる群からの少なくとも 1 個の元素、好ましくは Sr 及び / 又は Ba を有するニッケルヘキサアルミネートと、結晶酸化物の二次相とを含み、触媒のニッケル含有量が、元素 Al、Ni 及び層間元素に対して、3 mol % 以下、好ましくは、2.5 mol % 以下、より好ましくは 2 mol % 以下である触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

ニッケルヘキサアルミネートの割合は、65 ~ 95 質量 % の範囲、好ましくは、70 ~ 90 質量 % の範囲であり、二次相の主構成は、 $LaAlO_3$ 、 $SrAl_2O_4$ 及び $BaAl_2O_4$ からなる群からの少なくとも 1 個の化合物を含む。触媒を製造するためには、アルミニウム源であって、好ましくはアルミニウムヒドロキシドであり、好ましくは小さな一次粒子から構成され、好ましくは、500 nm 以下の大きさの一次粒子を有するアルミニウム源と、金属塩溶液とを接触させ、乾燥させ、焼成させ、好ましくは 900 以上の温度で焼成させる。金属塩溶液は、ニッケル塩と、La、Sr、Ba からなる群からの元素を含む一個以上の金属塩を含む。

【0003】

メタンと二酸化炭素の改質は、この方法によって合成ガスが製造させ得るので、大きな経済的関心がある。合成ガスは、基礎化学品を製造するための原料を形成する。さらに、化学合成における出発材料としての二酸化炭素の利用は、多くの工程において廃棄物として生成される二酸化炭素を、化学的経路によって結合させ、それによって大気中への排出を防止するためにはかなり重要である。

【0004】

その大きな経済的重要性に合わせて、二酸化炭素の存在下における炭化水素の改質は、多くの論文の主題となっている。これらの論文の主題の概要を以下に示す。

【0005】

Chu 等 (W. Chu 等 "Catalysis Letters" (74 巻、No 3 ~ 4、2001 年、139 ~ 144 ページ)) は、メタンを部分酸化するためのニッケルオキシド沈殿物を伴うバリウムヘキサアルミネートで構成される活性組成物 (NiO / バリウムヘキサアルミネート) の使用について発表している。バリウムヘキサアルミネートの合成は、アンモニウムカルボネートによるアルミニウム及びバリウムの硝酸塩の溶液から沈殿させ、900 ~ 1200 の範囲の温度で焼成させることに基づく。ニッケルを沈殿させるために、バリウムヘキサアルミネートをニッケルアセテート溶液で処理し、乾燥させ、800 で焼成させる。ニッケル沈殿物の量は、ニッケルの装填量の最少量が 0.5 質量 % であり、ニッケルの装填量の最大量が 20 質量 % であり、変化する。したがって、ニッケルの装填量の下限は、約 0.5 mol % であり、ニッケルの装填量の上限は 16.7 mol % であり、それぞれの場合で示された数値は、金属元素 Ni、Ba 及び Al に基づいている。

【0006】

Ikkour 等 ("Catalysis Letters" (132 巻、2009 年、

10

20

30

40

50

213～217ページ))は、メタンの乾燥改質におけるニッケルで置換されたカルシウム-ランタンヘキサアルミネート触媒の活性について発表している。研究は、ニッケルモル含有量が7.69mol%であり、高いニッケル含有量を有するヘキサアルミネートに基づいている。ここでは、報告されたモル量は、ヘキサアルミネートの金属元素、すなわち、La、Ni及びAl、又はLaの代わりにCa及びCaとLaの混合物に基づいている。材料は、硝酸塩の溶液がクエン酸と混合され、そこからゲルを形成するように水部分が蒸発されることによって合成される。ゲルは100℃で乾燥され、500℃で2時間及び、1100℃で8時間焼成される。論文の序説部分では、ニッケルヘキサアルミネートは、ランタンと、Ca、Ba、Srからなる群からのアルカリ土類元素の両方と共に存在し得ることが記載されている。参照は、ニッケル含有量が7mol%であるニッケルヘキサアルミネートに基づいており、示された数値は、金属原子Ni、Al及び中間の元素に基づいている。また、低いニッケル含有量を有するランタン-ニッケルヘキサアルミネート(LaNi_{0.3}Al_{11.7}O₁₉)も参照されている。金属元素La、Ni及びAlに基づいて、このヘキサアルミネートは2.14mol%のニッケル含有量を有する。

【0007】

要するに、ここでは初めに、ニッケルヘキサアルミネート含有材料に関する先行技術で知ることができる多くの文献は、高いニッケル含有量を有する材料であり、ニッケルのモル含有量が(金属元素のモル量、又は酸素を除く全ての元素に対して)しばしば7mol%である材料に関係している。

【0008】

低いニッケル含有量を有するヘキサアルミネート含有材料に関する文献は、しばしば、層間元素又は層間カチオンとしてもランタンを有する。ここで挙げられる例は、Wang等による文献(“React. Kinet. Catal. Lett.”(96巻、No. 1、2009年、65～73ページ))であり、ここで、ニッケルはマグネシウムによって様々な量で置き換えられており、試料のニッケル含有量は1.54mol%である。報告されたニッケル含有量は、Al、Mg、La及びNiに基づいている。

【0009】

上述とは別に、Gardner等による文献(Todd H. Gardner等“Applied Catalysis A:一般”(323巻、2007年、1～8ページ))を参照してもよく、その文献は、La、Sr及びBaが層間カチオンとして使用されるニッケルで置換されたヘキサアルミネート触媒に関する。実験式ANi_{0.4}Al_{11.6}O₁₉ (A=La、Sr及びBa)を有する触媒は、ここでは、中間留分製品のモデル化合物を代表するn-テトラデカンを部分酸化するために使用される。その研究は、燃料電池用の燃料を製造するのに好適な触媒を開発することを目的としている。アルカリ土類元素Sr、又はBa(又はLa)、Ni及びAlに対して、試料のニッケル含有量は3.08mol%である。

【0010】

ランタンとの組み合わせにおいて、Todd H. Gardnerは、彼の論文(“中間留分燃料の部分酸化用のヘキサアルミネート触媒”(2007年、モーガントウン、ウエストバージニア、USA))で、LaNi_{0.2}Al_{11.8}O₁₉を有するヘキサアルミネート含有材料ひいては低ニッケル含有量のニッケル含有ヘキサアルミネートについても報告している。この場合において、ニッケル含有量は、元素La、Ni、Alに対して1.54mol%である。材料は、アンモニウムカルボネートを沈殿剤として使用して硝酸塩の溶液からの沈殿によって製造される。

【0011】

Todd H. Gardner等による文献(“J. Phys. Chem. C”(2010年、114巻、7888～7894ページ))を挙げててもよく、その文献では、層間カチオンとしてバリウムを有するニッケル含有又はニッケルで置換されたヘキサアルミネート(すなわち、Ba_{0.75}Ni_yAl_{12-y}O₁₉、ここで、yは、0.2

10

20

30

40

50

、0.4、0.6、0.8及び1.0とする)が調べられた。これらの材料は、可溶性カルボネートによる沈殿による相当する硝酸塩の水溶液から製造される。沈殿生成物は110の温度で乾燥され、1400の温度で(温度は、1400で1時間維持される)焼成される。この方法で製造されたバリウム-ニッケル含有ヘキサアルミネート試料のBET表面積は、8~12m²/gの範囲である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Chu等(W.Chu等“Catalysis Letters”(74巻、No3~4、2001年、139~144ページ))

10

【非特許文献2】Ikkour等(“Catalysis Letters”(132巻、2009年、213~217ページ))

【非特許文献3】Wang等(“React. Kinet. Catal. Lett.”(96巻、No.1、2009年、65~73ページ))

【非特許文献4】Gardner等(Todd H. Gardner等“Applied Catalysis A:一般”(323巻、2007年、1~8ページ))

【非特許文献5】Todd H. Gardner(“中間留分燃料の部分酸化用のヘキサアルミネート触媒”(2007年、モーガンタウン、ウエストバージニア、USA))

【非特許文献6】Todd H. Gardner等(“J. Phys. Chem. C”(2010年、114巻、7888~7894ページ))

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、炭化水素及び二酸化炭素改質用の活性があり、炭化耐性があり、経年安定性があり、高性能の触媒を提供し、従来技術で公知の触媒を改善させることである。さらに、触媒は、資源を節約する方法で製造されるべきである。

【0014】

上述の目的及び、記載されていない他の目的は、以下に記載されたように提供された触媒によって達成された。

【0015】

30

ヘキサアルミネート及び/又はマグネトプランバイトの状態のヘキサアルミネートを含有する酸化物担体材料と、金属ニッケル粒子とを含有する炭化水素及びCO₂の改質触媒であって、触媒中の金属ニッケル粒子の大部分が正方晶型であり、金属ニッケル粒子が、成長した粒子として酸化物担体材料の表面上に細かく分布され、金属ニッケル粒子の平均粒径が、50nm以下、好ましくは40nm以下、及び、特に好ましくは30nm以下であることを特徴とする改質触媒。

【0016】

触媒は、好ましくはさらに、以下の特性を有する：触媒の酸化物相が、ヘキサアルミネートを、少なくとも65~95質量%、好ましくは70~90質量%、及び、結晶酸化物の二次相を、5~35質量%、好ましくは10~30質量%含み、ヘキサアルミネートを含む相が、Ba、Sr及びLaからなる群からの少なくとも1個の層間カチオンを含み、アルミニウムに対する層間カチオンのモル比が、1:6~11、好ましくは1:7~10、及び、特に好ましくは、1:8~10の範囲であり、結晶酸化物の二次相が、少なくともLaAlO₃、SrAl₂O₄及び/又はBaAl₂O₄を含み、触媒のBET表面積が、5m²/g以上、好ましくは10m²/g以上である。

40

【0017】

本発明の触媒のニッケル含有量に関しては、ここでは次のことを守るべきである：触媒のニッケルの含有量が、3mol%以下、好ましくは2.5mol%以下、及び、より好ましくは、2mol%以下であり、ニッケル粒子の主な部分が、ヘキサアルミネート相の表面に存在する。(すなわち、50%を超える、好ましくは70%を超える、特に好まし

50

くは 80% を超えるヘキサアルミニート格子中のニッケルは、ここでは考慮されない。)

【発明を実施するための形態】

【0018】

好ましい実施形態においては、本発明の触媒は、ニッケル - バリウムヘキサアルミニートを、少なくとも 65 ~ 95 質量%、好ましくは 70 ~ 90 質量% 含み、改質触媒中のヘキサアルミニートが、 35.72° [°] で [114] 反射を有する γ - アルミニートの状態で存在し、改質触媒が、結晶酸化物の二次相を 5 ~ 35 質量%、好ましくは 10 ~ 30 質量% 含み、改質触媒のニッケル含有量が、3 mol% 以下、好ましくは 2.5 mol% 以下、及び、より好ましくは 2 mol% 以下であり、改質触媒の Al に対する Ba のモル比が、1 : 6 ~ 11、好ましくは 1 : 7 ~ 10 及び、特に好ましくは 1 : 8 ~ 10 であり、結晶酸化物の二次相が、少なくとも $BaAl_2O_4$ を含み、触媒の BET 表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭化水素及び CO_2 の改質触媒である。

10

【0019】

好ましい実施形態においては、マグネトブランタイトの状態のニッケル - ストロンチウムヘキサアルミニートを、少なくとも 65 ~ 95 質量%、好ましくは 70 ~ 90 質量%、及び、結晶酸化物の二次相を、5 ~ 35 質量%、好ましくは 10 ~ 30 質量% 含み、改質触媒のニッケル含有量が、3 mol% 以下、好ましくは 2.5 mol% 以下、及び、より好ましくは 2 mol% 以下であり、改質触媒の Al に対する Sr のモル比が、1 : 6 ~ 11、好ましくは 1 : 7 ~ 10、及び、特に好ましくは 1 : 8 ~ 10 の範囲であり、結晶酸化物の二次相が、少なくとも $SrAl_2O_4$ を含み、改質触媒の BET 表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、炭化水素及び CO_2 の改質触媒を提供する。

20

【0020】

本発明の態様はまた、ニッケルヘキサアルミニートを、少なくとも 65 ~ 95 質量%、好ましくは 70 ~ 90 質量%、及び結晶酸化物の二次相を、5 ~ 35 質量%、好ましくは 10 ~ 30 質量% 含み、改質触媒が、合成のためのナノ粒子状アルミニウムオキシドヒドロキシド源を使用して製造されることができ、改質触媒のニッケル含有量が、3 mol% 以下、好ましくは 2.5 mol% 以下、及び、より好ましくは 2 mol% 以下であり、ニッケルヘキサアルミニートを含有する相が、Ba、Sr 及び La からなる群から少なくとも 1 個の層間カチオンを含み、アルミニウムに対する層間カチオンのモル比が 1 : 6 ~ 11、好ましくは 1 : 7 ~ 10 及び、特に好ましくは、1 : 8 ~ 10 の範囲であり、結晶酸化物の二次相が、少なくとも $LaAlO_3$ 、 $SrAl_2O_4$ 及び $BaAl_2O_4$ を含み、改質触媒の BET 表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である炭化水素及び CO_2 の改質触媒に関する。

30

【0021】

報告されたニッケルモル含有量は、触媒中に含まれるカチオン形成元素、すなわち、Al、Ni 及び層間元素に基づいている。従って、酸素の存在は考慮されない。本開示においては、アルミニウムに対する層間カチオンのモル比の範囲を定義するときは、層間カチオンのモル量は、それぞれのニッケルのモル量も含むべきであることを確実にすべきである。

40

【0022】

本発明は、好ましくは、 35.72° [°] で [114] 反射を有する γ - アルミニート及び/又はマグネトブランタイトの状態のニッケルヘキサアルミニートを、少なくとも 65 ~ 95 質量%、好ましくは 70 ~ 90 質量%、及び、結晶酸化物の二次相を、5 ~ 35 質量%、好ましくは 10 ~ 30 質量% 含み、改質触媒が、合成のためのナノ粒子状アルミニウムオキシドヒドロキシド源を使用して製造されることができ、改質触媒のニッケル含有量が、3 mol% 以下、好ましくは 2.5 mol% 以下、及び、より好ましくは 2 mol% 以下であり、ニッケルヘキサアルミニートを含有する相が、Ba 及び Sr からなる群からの少なくとも 1 個の層間カチオンを有し、改質触媒のアルミニウムに対す

50

る層間カチオンのモル比が、 $1 : 6 \sim 11$ の範囲、好ましくは $1 : 7 \sim 10$ 、及び、特に好ましくは $1 : 8 \sim 10$ の範囲であり、結晶酸化物の二次相が、少なくとも SrAl_2O_4 及び/又は BaAl_2O_4 を含み、改質触媒のBET表面積が、 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、好ましくは $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である炭化水素及び CO_2 の改質触媒を提供する。

【0023】

好ましい実施形態においては、触媒のX線回折パターンが、せいぜい少量の -、及び/又は -、及び/又は -、及び/又は - アルミニウムオキシドを示し、 - アルミニウムオキシドの量が、10質量%未満、好ましくは5質量%未満、及び、特に好ましくは2質量%未満である。

【0024】

本発明はまた、ニッケルヘキサアルミネート含有主相を、少なくとも65~95質量%、好ましくは70~90質量%、及び、結晶酸化物の二次相を、5~35質量%、好ましくは10~30質量%含み、

製造工程が以下の工程：

(i) ナノ粒子状アルミニウムオキシドヒドロキシド源と、La、Sr及びBaからなる群からの元素を含む金属塩及びニッケル塩をも接触させる工程であって、

ニッケル含有量が3mol%以下、好ましくは2.5mol%以下、及び、より好ましくは2mol%以下であり、

アルミニウムに対する層間カチオンのモル比が、 $1 : 6 \sim 11$ 、好ましくは $1 : 7 \sim 10$ 及び、特に好ましくは $1 : 8 \sim 10$ である工程と、

(ii) 出発成分を均質に混合する工程と、

(iii) 少なくとも乾燥させ、塩を分解し、及び/又は混合物を成形する工程と、

(iv) 900 以上の温度で焼成する工程と、還元工程と、を含む

炭化水素及び CO_2 改質用の本発明の触媒の製造方法も提供する。

【0025】

本開示の目的のためには、触媒の用語は、酸化物ヘキサアルミネート材料と、活性金属の部分がヘキサアルミネート格子中で酸化物の状態である部分的に還元された活性組成物の両方を指す。さらに、触媒の用語は、活性金属が実際に完全に金属として存在する活性組成物も指す。前駆体触媒の還元が、管式反応器の中で行われるとき、還元度が勾配形成が起こり得るようなものであることを確保されなければならない。勾配形成は、反応器の温度と反応器軸に沿った温度プロフィールに非常に大いに依存する。特徴的なのは、還元度は温度の上昇に伴って増加し、還元度は、多くの反応器において反応器の中心での温度は末梢領域における温度よりも高いので、末梢領域よりも反応器の中心で大きい。このような背景に鑑み、ここで示された専門用語は、触媒が、生じるあらゆる程度の還元と、還元された/不動態化された活性組成物を含むようにするように解釈されるべきである。しかしながら、本開示の目的のためには、前駆体触媒の話をするのがより便利であり、したがって、この用語もまた使用される。

【0026】

触媒製造用の好適な金属塩源は、特に、水溶液中にすぐに溶解するものである。特に好ましくは、ニトレート、アセテート、クロリド、非常に特に好ましくはニトレートである。錯化剤を使用することも可能であり、好適な錯化剤の例は、特に、EDTA、アミン、アンモニア水溶液、酒石酸又はクエン酸である。同様に、含浸を行うための非水系有機溶媒を使用することが可能であり、これらの例は、アルコール、エーテル又はケトンである。そのような有機溶媒を使用するとき、金属の有機錯体、例えば、アセチルアセトネート、又は金属-有機化合物を使用することが可能である。

【0027】

本発明は、同様に、そのような促進剤の使用を含む。一種以上の促進剤が、ナノ粒子状のアルミニウム源の含浸において直接に、又は、材料の乾燥後のみで、別の方法として焼成又はモールドイングの後のみの何れかにおいて加えられることができる。促進剤は、酸化物又は金属状態で存在することができ、促進剤は、ヘキサアルミネート相又は二次相の

10

20

30

40

50

一つに取り込まれることができる。そのような促進剤は、一般的に、活性金属ニッケルに対して低い濃度で、好ましくは、 $Ni / Me = 2 / 1 \sim 1000 / 1$ の範囲で、特に好ましくは $Ni / Me = 3 / 1 \sim 500 / 1$ の範囲で、非常に特に好ましくは、 $Ni / Me = 4 / 1 \sim 100 / 1$ の範囲で加えられる。本発明による促進剤は、特に、コバルト、鉄、銅、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、マンガン、ジルコニウム、チタン、セリウム、プラセオジウムとなり得る。特に好ましくは、白金、イリジウム、コバルト、及びセリウムである。非常に特に好ましくは、イリジウム及びセリウムである。一種以上の促進剤の使用は、同様に本発明によって含まれる。促進剤は、触媒の活性と耐炭化性の両方を向上させることができる。促進剤は、還元後、活性化後、及び／又は反応条件後に金属又は酸化物の状態が存在し得る。

10

【0028】

上述のように、本発明の範囲内である不完全に還元された触媒に関して、次のことが言える：ヘキサアルミネート格子内で結合されたニッケルは、時には、還元、活性化によって、及び／又は反応条件下で、不完全に還元されるのみになり、したがって、ヘキサアルミネート格子から部分的にのみ除去されることができる。

【0029】

部分的に還元された状態で存在する触媒は、金属状態で存在する低含有量の活性金属を有する。金属状態で存在する活性金属は、表面にさらされた状態で存在する。しかしながら、ヘキサアルミネート格子内に留まる酸化物ニッケルは、格子の構造的安定性に寄与することができる。その結果、固有の酸化還元活性によって触媒の耐炭化性を向上させることができる。ある程度まで意図的に還元された触媒の利用は、同様に、本発明に含まれる。内部で、異なる還元の程度を有する触媒が、ゾーン内で使用される組み立てられたベッドの利用は、同様に本発明に含まれる。特に好ましい実施形態は、触媒の還元度が、反応器入口から反応器出口の方向に増加することである。触媒の還元度が、温度プロファイル及び反応器中のガス組成に対応する実施形態は、同様に含まれる。

20

【0030】

本発明の重要な面は、 $3 \text{ mol} \%$ 以下、好ましくは $2.5 \text{ mol} \%$ 以下、より好ましくは $2 \text{ mol} \%$ 以下の低いニッケル含有量を有するヘキサアルミネート含有触媒及び特定の2次相の存在に関する。ニッケル含有出発成分は、好ましくは、本発明の触媒の製造において直接、合成混合物に加えられるべきではない。ヘキサアルミネートに対する、又はヘキサアルミネート含有化合物に対するニッケルの後願は、このようにして本発明に記載の触媒に至らない。

30

【0031】

本発明の触媒及び、本発明の製造工程に関して、取るに足らない量のニッケル含有二次相は、X線の調査によって特定される。したがって、本発明の触媒は、取るに足らない量のニッケル含有二次相のみ含むと仮定され得る。

【0032】

ニッケル種は、触媒の合成時に、主として最初に、ヘキサアルミネート相の骨格構造内に取り込まれることが仮定され得る。特定の工程条件下では（活性化処理、又は還元段階及び改質工程による）、微細化ニッケル種が、骨格から溶出されたヘキサアルミネート粒子の外側表面に形成される。従って、焼成の後に直接製造され、しかし、還元工程、活性化段階又は処理ガスによって、まだ処理されていない触媒は、本発明の触媒の前駆体を代表する。ニッケルが実質的に完全にヘキサアルミネート構造の中に取り込まれることは、ここでは、本発明の重要な面であると仮定され得る。

40

【0033】

本発明の触媒の合成は、好ましくは、出発成分としてのナノ粒子状アルミニウムオキシド源の使用に基づいている。相乗効果の結果により、還元時に形成され、通常、正方晶型の形状を有する微細化されたニッケル粒子に関する本発明の触媒の組み合わせを形成し、触媒の合成における好ましいアルミニウムオキシド源の使用を形成する。

【0034】

50

非常に微細化されたニッケル粒子の存在に関連する触媒の構造的特徴は、透過型電子顕微鏡によって検出され得る。

【0035】

大部分が正方晶型の形状を有し、成長した微細化された粒子を有する本発明による触媒とは対照的に、先行技術の触媒は、平均粒径が約60～200nmの範囲であり、多かれ少なかれ球状の（すなわち、ボールのような）さらに多くの数の粒子を有する。60～200nmの範囲のそのような大きな直径を有するボールのような粒子は、そのような粒子を比較的高密度に有する触媒の試料が、本発明のような望ましい触媒特性を有さないことが判明したので、極めて望ましくない。

【0036】

これに関連して、ヘキサアルミネート粒子の表面の半定量的なTEM分析が行われたことが指摘されてもよい。TEMで調べられたヘキサアルミネート粒子の表面は、特徴的に、平面視で、約450nm×650nmの面積を有し、それは、約0.3 μm^2 の表面積に相当する（すなわち、0.45×0.65 μm^2 ）。先行技術の触媒は、表面部 μm^2 当たり、約20～30のボールのような粒子を示した。本発明の粒子の場合には、表面部 μm^2 当たりのボールのような粒子の数は、10以下、好ましくは5以下であった。本発明の触媒の場合には、ボールのような形態、比較的大きな粒子は、大幅に最小化されるが、完全に除外されることはできない。

【0037】

これに関連して、成長した微細化された粒子と、やや大きな球状の粒子の両方とも、ニッケル又はニッケルオキシドとニッケルから構成され、それらは、酸化物結晶二次相の用語の下に来ることはなく、本発明の目的のためには、主に、La、Sr、Baからなる群からの、又はSr及びBaからなる群からの他の元素を含むアルミニウムオキシド含有二次相に関連することを指摘されてもよい。

【0038】

本発明の低ニッケル触媒は、層間カチオンとしてLa、Sr及びBaを有する触媒となり得る。しかしながら、触媒の改質の研究で得られたデータは、層間カチオンSr及び/又はBaは、Laよりもやや良好な触媒特性を有することを示した。さらに、層間カチオンとしてストロンチウムを使用して得られた触媒データは、バリウム含有触媒に基づく触媒データよりもわずかによいので、Srは、層間カチオンとしてBaよりもややいくらか好ましい。ストロンチウムは、ストロンチウム含有出発成分の入手可能性及び持続可能性に関してさらなる有利な点を有する。

【0039】

本発明の範囲は、La、Ba、Srからなる群からの2種又は全3種の層間カチオンを有する本発明のヘキサアルミネート含有触媒のあらゆるタイプの混合物も含む。混合物は、層間カチオンに関して異なる触媒の物理的なブレンドとなることができ、又はその混合物は、La、Ba、Srからなる群からの種を含む少なくとも2種の出発成分を加えることによって合成時に得られることができる。

【0040】

少量のトレース元素（trace element、痕跡元素）の添加を含む本発明の改変もまた、本発明の触媒によって示された特性が得られる限りは、本発明の範囲内である。これに関連して、トレース元素の用語は、層間カチオンのごく一部を置き換え、その濃度は層間カチオンの量と比べて低い添加剤を指す。そのような元素の例は、特に、カルシウム、ナトリウム又は当業者に公知の他の元素となり得る。本発明の触媒に関しては、層間カチオンが、ヘキサアルミネート含有層の中だけでなく、結晶酸化物の二次相の中にもまた存在することを強調されるべきである。

【0041】

結晶酸化物の二次相は、好ましくは、La、Ba及び/又はSrからなる群からの層間カチオンの元素も含むことが発見された。二次相の特定の元素（例えば、ニッケル含有スピネル）と特定の二次相（例えば、 γ -アルミナ）は二次相として望ましくない傾向にあ

10

20

30

40

50

る。しかしながら、例えば、二次相に存在することができるが、本発明の触媒の触媒特性に悪影響を及ぼさない他の元素及び相も存在し得ると考えられる。

【 0 0 4 2 】

好ましい実施形態においては、硝酸塩の状態の金属塩及び／又はナノ粒子状アルミニウムオキシドヒドロキシドの状態のアルミニウム源は、炭化水素及び CO_2 を改質するための

本発明の触媒を製造するための工程で使用される。

【 0 0 4 3 】

本発明の工程において、触媒を製造するために使用される混合物は、好ましくは、溶媒としての水の存在下で製造される。

【 0 0 4 4 】

本開示の目的のために使用されるナノ粒子状アルミニウムオキシドヒドロキシド源の用語は、以下により詳しく説明される。

【 0 0 4 5 】

ナノ粒子状アルミニウムヒドロキシドは、好ましくは、本発明のヘキサアルミネート含有触媒製造用のアルミニウム成分の源として使用される。ナノ粒子状アルミニウムヒドロキシドは、特に、反応性が高く、他のアルミニウム源と比べて、出発成分からターゲット相ヘキサアルミネートへの変形が、比較的低い温度でさえも達成されることができるので特に、アルミニウム源として有効である。高い反応性は、反応性のあるアルミニウム相の存在に起因し得る。本発明の目的のためには、水の割合が高いアルミニウムオキシド及びヒドロキシドが好ましい。パイヤライト、ペーマイト及び、擬ペーマイトが特に好ましく、非常に特に好ましくはペーマイトである。特に重要なのは、同様に材料の細かさにある。

【 0 0 4 6 】

特に、また重要なのは、高い反応性を得るために、材料の一次結晶が、 500 nm よりも小さく、特に好ましくは 300 nm よりも小さく、非常に特に好ましくは 100 nm よりも小さいことである。そのような一次結晶は、材料の前処理に応じて、より大きな凝集体を形成するのに加えられることができ、このタイプの結晶のそのような凝集体は、好適な方法によってある程度まで凝集されることができる。好適な凝集方法は、特に、酸及び塩基の処理、粉末の粉碎又は当業者に公知の他の方法である。特定の場合には、材料の前凝集も有用である。好適な方法は、特に、圧縮、タブレット化、混練（kneading、ニーディング）及び他の当業者に公知の処理となり得る。

【 0 0 4 7 】

特に好ましくは、高純度アルミナを使用することであり、それらは、Sasol社からPural(R)、Dispal(R)、Puralox(R)又はCatalox(R)の商標の下で市販されている。他の製造業者からの同等の製品は、同様に本発明の製造方法に含まれている。

【 0 0 4 8 】

改質工程

本発明はまた、 CO_2 の存在の下での炭化水素、好ましくはメタンの改質方法を提供する。

【 0 0 4 9 】

以下の工程：

(a. 1) 炭化水素、好ましくはメタン、及び CO_2 を含む改質ガスと、本発明の開示によるニッケルヘキサアルミネート含有触媒を接触させる工程と、

(a. 2) 改質ガスと接触している触媒を、 800°C を超える温度で、及び、より好ましくは 850°C を超える温度で加熱する工程と、

(a. 3) 反応を行う一方で、 5 bar を超える処理圧力で、好ましくは 10 bar を超える処理圧力で、及び、より好ましくは 15 bar を超える処理圧力で反応器を運転させる工程と、

10

20

30

40

50

(a.4) 改質ガスを、 $500 \sim 20000 \text{ hr}^{-1}$ の範囲、好ましくは $1500 \sim 10000 \text{ hr}^{-1}$ の範囲、及び、より好ましくは $2000 \sim 5000 \text{ hr}^{-1}$ の範囲の GHSV で該触媒と接触させる工程と、
を含むことを特徴とする CO_2 の存在下における炭化水素、好ましくはメタンの改質方法。

【0050】

好ましくは、工程 (a.1) で言及された改質ガスの H_2O 含有量が、最大で 70 体積 %、好ましくは最大で 50 体積 %、特に好ましくは、最大で 30 体積 % である。

【0051】

さらに、好ましい実施形態においては、改質工程において使用される触媒が、還元された状態で使用され、又は還元工程は改質工程に先行する。

10

【0052】

本発明の方法の他の好ましい実施形態においては、使用されるものは、水蒸気を含む出発流体で構成され、その構成は、成分 $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ が、 $25 / 25 / 50 \sim 50 / 50 / 0$ 、好ましくは、 $35 / 35 / 30 \sim 45 / 45 / 10$ のガス体積比で存在する。

【0053】

H_2 / CO 比が $0.8 \sim 2.0$ の範囲である合成ガスは、好ましくは、本発明の改質方法によって製造され、合成ガスの H_2 / CO 比は、好ましくは $0.9 \sim 1.1$ の範囲である。

20

【0054】

本発明の触媒の重要な面は、その並はずれた高い長期安定性に関し、それは、触媒が、本発明の改質工程、すなわち、 CO_2 の存在下における炭化水素、好ましくはメタンの改質において、その工程が、高圧、高温下で行われても、活性度が大きな減少を示さないことである。

【0055】

従って、本発明の触媒によって、 CO_2 の存在下における炭化水素の改質におけるプラント運転の稼働時間を増大させることができ、そのことは、本方法の研究に大きな技術的関連がある。一般的には、触媒はプラントで使用された後は、もはや再生されることはできず、その後、処分されなければならない。稼働時間を長くすることで、処分される材料の量を減少させ、それはその方法の経済性を向上させる。

30

【0056】

製造される触媒廃棄物の量をかなり少なくし、 CO_2 を結合させる高性能で効果的な方法は、先行技術からすでに公知の確立された方法及び触媒に対して、かなりの有利な点である。

【0057】

また、驚くべきことは、特に、 $3 \text{ mol} \%$ 以下、好ましくは $2.5 \text{ mol} \%$ 以下、より好ましくは $2 \text{ mol} \%$ 以下の低いニッケル含有量が、本発明の他の特徴との組み合わせで、改質触媒をかなり向上させることである。言及されるべき特定の面は、純粋な相ヘキサアルミネート材料は、純粋な相の材料は、本発明の触媒の触媒性能特性を有さないのも、本発明の触媒と一致しないということである。

40

【0058】

低いニッケル含有量及び本発明の他の特徴を有する触媒は、高い触媒効率と、同時に、優れた長期安定性を示す。分かった結果は、触媒の改質において中心役割をする金属ニッケルは、触媒中で構造的に異なる状態、分布で存在し得ることを実証する。正方晶型を有するニッケル粒子と、ややボールのような粒子との区別はここでは重要である。構造検査における触媒は、ほとんどボールのような粒子を示さないが、代わりに、正方晶型を有する細かく分散されたニッケル粒子が発達した。触媒の望ましい有効性を実現するためには、触媒中にこれらのニッケル種が最小限に含有されることが必要であると仮定することができる。

50

【0059】

例えば、0.1mol%のニッケル含有量を有する本発明の触媒の活性度は、構造的に好ましいニッケル粒子の濃度は低いので、1.5mol%のニッケル含有量を有する本発明の触媒の活性度よりもやや低くなり得る。したがって、本発明の触媒においてニッケルの特定の最低限の品質が有利であると仮定され得る。本発明の方法において、ニッケル含有量は、好ましくは0.1mol%より大きく、より好ましくは0.25mol%より大きく、特に好ましくは0.5mol%であるべきである。

【0060】

また、炭化水素及び二酸化炭素を改質するための本発明の方法以外の、触媒の方法のために、本発明の触媒を利用することも考えられるであろう。これは、低いニッケル含有量と、他の本発明の特徴を有する触媒は、二酸化炭素の存在下での改質の分野外でさえも、技術的及び経済的利用の可能性を有することを意味する。従って、本発明は、低いニッケル含有量を有する本発明の触媒のみに制限されることが意図されるのではなく、ニッケル粒子が好ましい正方晶型を有する限り、極めて低いニッケル含有量を有する触媒にも関する。

10

【0061】

I. 例示的な試料

表1には、実施例の方法によって製造された一連の16の試料の概要と、それらの組成と特徴のデータを示す。化学組成のために報告された数値は、Al、Ni、及びLa、Sr、Baからなる群からの少なくとも一個の他の元素のモル比に基づく。試料の番号付けにおいて、その中に存在する元素に応じて、それぞれの試料に文字L、S又はBが加えられる。試料L1~L4は、1600の温度で焼成され、他の全ての試料(すなわち、L5~L8、S1~S4及びB1~B4)は1200の温度で焼成された。

20

【0062】

本発明を説明するために、 $Al_{0.846}La_{0.077}Ni_{0.077}$ の化学量論的組成と、1のLa:Ni比を有する実験試料L1~L5の製造を以下に示す。初めに、蒸留水100mLをガラスビーカー内に入れ、その後、ランタン硝酸塩六水和物($La(NO_3)_3 \times 6H_2O$)を18.242gと、ニッケル硝酸塩六水和物($Ni(NO_3)_2 \times 6H_2O$)を12.884gをその水に加えた。攪拌しながら塩が溶解した後、溶液を45の温度に加熱し、Dispersal(R)(Condea製又はSASOL製)30.606gを固体の状態で加熱された溶液に加え、懸濁させた。懸濁液を攪拌しながら25に冷却し、ピペットで取り出し、成形用液体窒素と共にデュワー瓶の中に滴下して入れた。懸濁液を滴下して入れている間、デュワー瓶中の液体窒素を、磁気駆動スターバースによって激しく混合した。凍結された懸濁液の粒子を、冷凍乾燥プラントの複数のステンレス鋼製の皿の上に、約1cm厚の粉末層として分布させた。ステンレス鋼製の皿をフリーズドライプラントに導入し、乾燥工程で使用した。乾燥工程において、懸濁液の粒子で被覆されたステンレス鋼製の皿を、乾燥プラントの内部の温度が-25~-5に段階的に上昇する状態で、48又は96時間、1.98mbarの圧力で保管した。(フリーズドライ製品については、使用したものは、Martin Christ製のガンマ1~20型で製造した。)

30

40

【0063】

フリーズドライ後に製造された試料材料を2つの磁器皿に入れ、その後、それらを高温炉(Carbolite製)の中で異なる温度で焼成した。試料L5の製造の場合には、試料を1200の温度で焼成し、試料L1の製造の場合には、試料を1600で焼成した。焼成を選択して、試料が、ターゲット温度に達する前に、それぞれ1時間100、250、350及び450の温度で維持させた。450の温度まで、試料を1K/分の加熱率で加熱し、450からそれぞれのターゲット温度まで、試料を5K/分の加熱率で加熱した。焼成中には、空気が炉を通過するようにした。焼成の完了後、空気を炉を通過するように維持した状態で、5時間かけて試料を室温まで冷却させた。焼成後、焼成された試料を、一部で還元処理工程を施した。この目的のために、それぞれの場合

50

、約 2.5 g の試料をフリットを備えた石英ガラス管の中に入れた。石英ガラス管の内径は 1.32 cm であり、フリット上に存在する試料のベッド高さは、1.5 cm であった。石英ガラス管内に存在する試料を、水素含有ガス（すなわち、 N_2 中に 5 % の H_2 を含むフォーミングガス）雰囲気下で 900 に加熱して、その後 3 時間 900 を維持した。その後、フォーミングガスが試料を通過している状態で、試料を 100 まで冷却した。加熱工程と冷却工程の両方の間、1 分当たり 10 mL のガス流の流量を維持した。試料を 100 まで冷却した後、CDA をガス流に段階的に加えることで還元状態の試料を不動態化させた。

【0064】

表 1 に、例の方法によって製造された 16 の試料、それらの組成及び BET 分析の結果の概要を示す。組成のために、Al、Ni 及び La、Sr、Ba からなる群からの少なくとも一種の他の元素のモル比の点で、元素の組成が報告された。さらに、それぞれの試料中に存在するヘキサアルミネートの割合も報告された。ヘキサアルミネートの含有量の定量化を、それぞれの回折パターンのリートベルト分析によって行った。還元されていない状態の試料を、BET 分析及び X 線回折の研究の両方に使用した。

【0065】

【表 1】

試料番号	追加元素及び Ni	La [mol%]	Ni [mol%]	Al [mol%]	ヘキサアルミネートの割合	BET [m ² /g]	Al / (La + Ni) 比
L1	LaNi ₁	7.69	7.69	84.62	98	<0.1	5.50
L2	LaNi _{0.75}	7.69	5.77	86.54	98	<0.1	6.43
L3	LaNi _{0.5}	7.69	3.85	88.46	96	<0.1	7.67
L4	LaNi _{0.25}	7.69	1.92	90.39	90	<0.1	9.41
L5	LaNi ₁	7.69	7.69	84.62	81	8.5	5.50
L7	LaNi _{0.5}	7.69	3.85	88.46	90	10.8	7.67
L8	LaNi _{0.25}	7.69	1.92	90.39	84	14.6	9.41
試料番号	追加元素及び Ni	Sr [mol%]	Ni [mol%]	Al [mol%]	ヘキサアルミネートの割合	BET [m ² /g]	Al / (Sr + Ni) 比
S1	SrNi ₁	7.69	7.69	84.62	80	24.6	5.50
S2	SrNi _{0.75}	7.69	5.77	86.54	81	29.3	6.43
S3	SrNi _{0.5}	7.69	3.85	88.46	83	22.3	7.67
S4	SrNi _{0.25}	7.69	1.92	90.39	83	26	9.41
試料番号	追加元素及び Ni	Ba [mol%]	Ni [mol%]	Al [mol%]	ヘキサアルミネートの割合	BET [m ² /g]	Al / (Ba + Ni) 比
B1	BaNi ₁	7.69	7.69	84.62	87	24.6	5.50
B2	BaNi _{0.75}	7.69	5.77	86.54	93	29	6.43
B3	BaNi _{0.5}	7.69	3.85	88.46	88	20.9	7.67
B4	BaNi _{0.25}	7.69	1.92	90.39	73	13.8	9.41

【0066】

II. TEM による試料の特徴

還元状態の試料 S4、B3 及び B2 を、透過型電子顕微鏡によってより詳しく特性評価をした。試料に還元処理工程を施した後に、試料に TEM による特性評価を行った。この特性評価の結果を図 1～3 に示し、以下に論じた。

【0067】

透過型電子顕微鏡写真は、金属状態で存在するニッケル粒子に明確に割り当てられることのできる薄色の構造を示す。試料の X 線回折パターンもまた、金属ニッケル粒子の存在を示すが、小さい粒径や低いニッケル含有量の場合には、X 線データによって明確な確信を得ることは困難である。

【 0 0 6 8 】

本発明を、試料 S 4 ($\text{SrNi}_{0.25}$ と共に) によって説明し、その透過型電子顕微鏡写真を図 1 に示す。図 1 の顕微鏡写真は、ヘキサアルミネート相の特徴的な形状を有するプレートレット (platelet) のような粒子上に平面図を示す。20 nm の領域の大きさを有する多くの小さなニッケル粒子が、ヘキサアルミネート粒子の表面に成長した。

【 0 0 6 9 】

成長した金属粒子の大きさの測定を、ヘキサアルミネート上に成長したナノ粒子の大きさを測定することで、透過型電子顕微鏡写真に基づいて行った。自動化された方法によって測定を行うことは可能ではなかった。その理由は、ヘキサアルミネート粒子の表面上の低いコントラストと欠陥であり、それらは、自動認識方法の使用において、かなり干渉する。

10

【 0 0 7 0 】

10 ~ 30 nm の大きさを有する小さなニッケル粒子の多くが、構造を定義することは顕著であり、粒子の優勢な割合が、角ばった構造的特徴を有し、粒子のいくつかは明確に四面体型を示す。これらの四面体のニッケル粒子のベース領域は、ヘキサアルミネートプレートレットの表面上で成長する。この定義された構造配置から、微結晶が、形態学的に同一か、同一の又は類似する成長方位を有することが明らかである。

【 0 0 7 1 】

本発明の目的のためには、ナノ粒子の大きさが大変重要である。粒子サイズ又は当量直径の累積的な評価分布を使用してサイズの範囲を決定した。本発明の材料の粒子サイズの累積的な評価に基づいて、好ましくは、総粒子数の 30 % が、本発明に記載の閾値よりも低い粒子サイズを有し、特に好ましくは、総粒子数の 50 % が、本発明に記載の閾値よりも低い粒子サイズを有し、非常に特に好ましくは、総粒子数の 70 % が、本発明に記載の閾値よりも低い粒子サイズを有する。

20

【 0 0 7 2 】

約 100 nm 及び、100 nm を超えるサイズを有する比較的大きなニッケル粒子の数は、ニッケル含有量の増加とともに増加する。これは、例えば、図 2 及び 3 における試料 B 3 及び B 2 の顕微鏡写真によって示され、試料 B 3 のニッケル含有量は 3.85 mol % であり、試料 B 2 のニッケル含有量は 5.77 mol % である。比較的大きなニッケル粒子は、隣接するニッケル粒子の非常に近くに位置する。

30

【 0 0 7 3 】

金属状態のニッケルにおいては、それぞれのニッケル原子は、面心立方配列を有する。この結晶系においては、格子ベクトル $[uvw] = [111]$ は、立方体の 3 次元の対角線であり、八面体及び四面体の両方の面の中心を交差する。立方体系 ($a = b = c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) においては、ベクトルは、インデックス $(hkl) = (111)$ を有する面に垂直である。 $[111]$ 、 (111) 。ベクトル $[111]$ 、 $[-111]$ 、 $[-1-11]$ 、及び $[1-11]$ は、対称的で同等である。したがって、これらの結晶学的な考察から、ニッケルナノ粒子の (111) 面は、好ましくはヘキサアルミネート粒子上に成長するという結果になり得る。このタイプの結合によって、金属ニッケル粒子が、酸化物の表面と特に良好な接触をするということを推測することができる。これは、理論的な考察によって多少なりとも本発明を制限することなく、事例の試料が、触媒実験における焼結工程に対して非常に耐性があり、そのことが、触媒が工業的に使用されときの触媒の非常に良好な性能特性と直接的に関連するという結論の説明となり得る。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 4 】

【 図 1 】 1 : 200000 の拡大で TEM (透過型電子顕微鏡) によって撮られた本発明の試料 S 4 ($\text{SrNi}_{0.25}$ を伴う) の顕微鏡写真を示す。中央領域において、ヘキサアルミネートのプレートレットの表面上に、約 20 nm の大きさを有する多くの小さなニッケル粒子が成長し、堆積しているのが見られる。顕微鏡写真の左上には、約 100 nm の大きさを有する 2 つのニッケル粒子が存在する。

50

【図2】1:200000の拡大における試料B3 (BaNi_{0.5}を伴う)の透過型電子顕微鏡写真を示す。中心には、100nm以上の直径を有する多数の粒子(矢印参照)が見られる。

【図3】1:200000の拡大における試料B2 (BaNi_{0.75}を伴う)の透過型電子顕微鏡写真を示す。100nm以上の大きさを有する多くのニッケル粒子が見られる。隣接するニッケル粒子間の空間距離が小さく見える。

【図4】非還元状態の試料上で記録された試料S4 (SrNi_{0.25}を伴う)のX線回折パターンを示す。

【図5】非還元状態の試料上で記録された試料B4 (BaNi_{0.25}を伴う)のX線回折パターンを示す。31.86、33.08及び35.72 2 [°]における反射は、'-アルミネート相の存在を明示する。

【図6】非還元状態の試料上で記録された35.0~38.0 2 [°]の角度範囲における試料B1、B2、B3及びB4のX線回折パターンを示す。35.72 2 [°]における反射は、'-アルミネート相の存在を明示する。'-アルミネート相の特徴である35.85 2 [°]における反射はXRDパターンでは観察されなかった。

【0075】

還元後の試料の研究：ヘキサアルミネートプレートレット上に成長しないニッケルナノ粒子の試験

顕微鏡写真は、そのような粒子の数が、酸化物ヘキサアルミネート中のニッケルの割合が増加するにつれて増加し、大きなニッケル粒子は、ヘキサアルミネートプレートレット上で、もっぱら強くざらざらした状態で成長しないということを示す。特に、そのような大きなニッケル粒子は、Ni_{0.25}のニッケル含有量又は1.92mol%の上で発生する。

【0076】

II. 触媒研究

触媒の特性評価のために、活性組成物を循環型反応器内で試験した。試験をした試料を、シリコンカーバイドで希釈し、それぞれの場合、20mgの試料を、それぞれの場合、80mgのシリコンカーバイド中に混合した。その研究を、粒径が500~750µmの範囲の試料を使用して行った。その研究で使用されるシリコンカーバイドは、試験される触媒試料として同一の粒径、すなわち、500~750µmの範囲の粒径のフラクションを有する。触媒試料とシリコンカーバイドのそれぞれの試験混合物を、6mmの内径を有する反応器管に入れた。1mmの壁厚を有し、アルミニウムオキシドセラミックからなる反応器管を、8mmの内径を有する鋼鉄製反応器の中に挿入した。反応器管と鋼鉄製反応器の寸法が合っているので、ガスは、セラミック製反応器の壁と鋼鉄製反応器の壁の間を移動することはできなかった。

【0077】

窒素ガスを、大気圧下で800 に加熱され、試料で満たされた反応器を初めに通過させた。その後、試料に800 で大気圧下で、還元的前処理工程を施した。その工程は、試料を、水素を20%と窒素を80%含むガス雰囲気中に2時間さらすことを含む。

【0078】

触媒試験反応として、メタンと二酸化炭素からの合成ガスの製造を試験した。試験反応を10bar、850 で、フィードガスを使用して行った。フィードガスは、二酸化炭素に対するメタンの比が、窒素の1.10体積%であり、メタンは内部標準として機能し、フィードガスに加えられた。循環操作を実現するために、生成ガスをガスポンプによって反応器への供給ガスラインに戻した。ガス流量は、絶対ガス流量が100mL/分(すなわち、GHSVが約6000h⁻¹である)となるように選択した。反応器から出る生成ガスの組成をGCシステムによって分析した。

【0079】

触媒改質研究の結果を表2及び表3に示す。

【0080】

第 1 に活性度、第 2 に選択性が触媒の触媒特性の評価に使用されることを指摘してもよい。二酸化炭素の存在下におけるメタンの乾燥改質の事例の研究におけるターゲット反応については、触媒の活性度が第 1 に重要である。

【 0 0 8 1 】

表 2 において、他の試料に関連する触媒の活性度は、メタンと二酸化炭素の変換を比較することによって結論付けることができる。しかしながら、この場合においては、一酸化炭素に対する水素の比率による相対的な用語で表現される、触媒の選択性も重要である。一般的には、ここでは、一酸化炭素に対する水素の比が約 1 であることが望ましい。一酸化炭素に対する水素の低い比率は、触媒上のこれらの生成物の他の反応を指し示す。

【 0 0 8 2 】

表 2 は、化学組成、焼成温度、850、10 barg で 10 時間後にそれぞれの場合に達成された触媒特性、 $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 = 1$ の供給ガスの初期組成と共に試料の試験結果の概要を示す。試験結果として、メタンの変換、 CO_2 の変換、 H_2 / CO 比を報告する。

【 0 0 8 3 】

【表 2】

試料番号	追加元素及び ニッケル	CH_4 の 変換 (10 時間) [%]	CO_2 の変換 (10 時間) [%]	10 時間後の H_2 / CO
L 1	LaNi_1	31	34	0.634
L 2	$\text{LaNi}_{0.75}$	23	23	0.670
L 3	$\text{LaNi}_{0.5}$	20	22	0.500
L 4	$\text{LaNi}_{0.25}$	89	72	0.986
L 5	LaNi_1	42	39	0.475
L 7	$\text{LaNi}_{0.5}$	44	31	0.742
L 8	$\text{LaNi}_{0.25}$	52	46	0.522
S 1	SrNi_1	91	71	0.784
S 2	$\text{SrNi}_{0.75}$	99	64	0.634
S 3	$\text{SrNi}_{0.5}$	83	64	0.670
S 4	$\text{SrNi}_{0.25}$	82	72	0.897
B 1	BaNi_1	91	75	0.784
B 2	$\text{BaNi}_{0.75}$	98	67	0.634
B 3	$\text{BaNi}_{0.5}$	90	68	0.670
B 4	$\text{BaNi}_{0.25}$	82	77	0.814

【 0 0 8 4 】

他の試料と比較した触媒の活性度が、達成された CO 濃度の最大値と、この値が達成されるまでの時間を比較することによって表 3 から得ることができる。しかしながら、触媒の選択性も重要である。触媒の選択性は、この場合、実験終了時における一酸化炭素の濃度の比較によって表現される。一般的には、達成された最大濃度と、実験終了時の濃度との間の差異が非常に小さいことが望ましい。最大値と比較して実験終了時の一酸化炭素の濃度が低いことは、触媒上の一酸化炭素の他の反応の存在を指し示すことができる。一般的に、最大濃度は非常に短時間で達成することが望ましいが、この面は、一酸化炭素の最大濃度を維持する面に従属する。最大一酸化炭素濃度の大きな減少は、自動的に触媒上の炭素を含有する堆積物の形成を示し、それらは、材料の寿命を非常に短くするので望ましくない。

【 0 0 8 5 】

表 3 は、様々な試料のために製造された反応ガスの CO 濃度に関する触媒試験結果の発

表の概要を示す。実験時に測定されたCO濃度の最大値と10時間の試験時間後のCO濃度(850、10 barg、ガスの初期組成が $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$)の両方をここで測定した。

【0086】

【表3】

試料番号	追加元素及び ニッケル	達成された 最大CO濃度 [体積%]	実験終了時 のCO濃度 [体積%]	最大CO濃度に達 するまでに 要した時間 [分]	合計時間 [分]
L1	LaNi_1	22.71	22.71	583	583
L2	$\text{LaNi}_{0.75}$	11.36	11.36	582	582
L3	$\text{LaNi}_{0.5}$	13.17	13.17	585	585
L4	$\text{LaNi}_{0.25}$	38.52	25.38	162	582
L5	LaNi_1	19.48	19.42	502	582
L7	$\text{LaNi}_{0.5}$	13.70	13.70	583	583
L8	$\text{LaNi}_{0.25}$	22.55	20.38	291	591
S1	SrNi_1	35.73	28.21	82	582
S2	$\text{SrNi}_{0.75}$	31.95	26.02	102	582
S3	$\text{SrNi}_{0.5}$	32.98	27.46	162	582
S4	$\text{SrNi}_{0.25}$	31.96	30.87	251	591
B1	BaNi_1	44.76	31.37	131	591
B2	$\text{BaNi}_{0.75}$	55.91	26.61	62	582
B3	$\text{BaNi}_{0.5}$	51.36	30.52	167	587
B4	$\text{BaNi}_{0.25}$	38.17	36.74	271	591

10

20

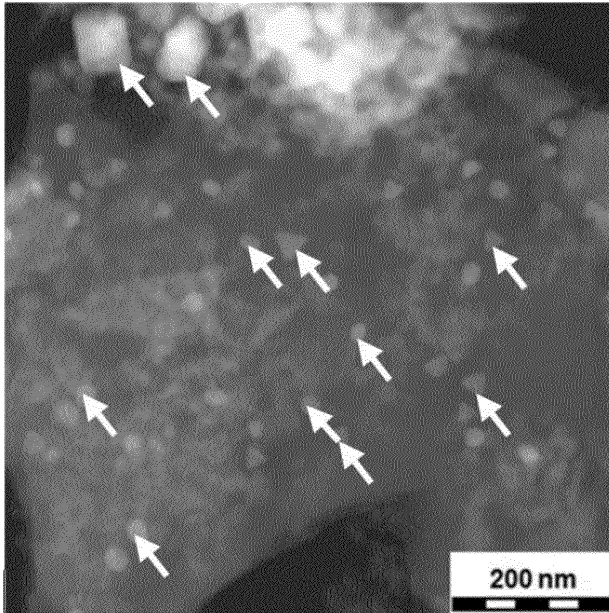
【0087】

特性評価法の簡単な説明：

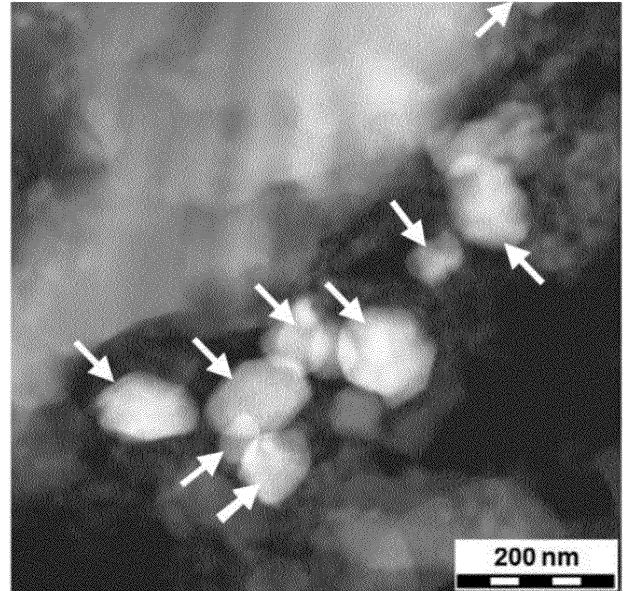
実施例で調査された全ての触媒試料の物理的特性評価を、XRD分析、窒素吸着測定、バルク密度測定によって行った。XRD分析を、CuK-源(40 kV及び40 mAで0.154 nmの波長を有する)を使用し、Bruker/AXS製のD8アドバンスシリーズ2を使用して行った。測定を測定範囲：5～80°(2シータ)、4.8秒/ステップで0.02°ステップで行った。リートベルト分析は反射強度の評価に基づいている。表1に示すBETデータ及びリートベルト分析データは非還元状態の試料に関する。

30

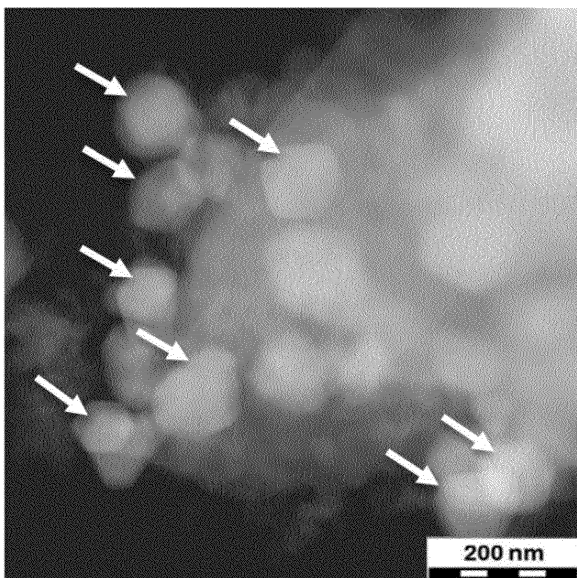
【 図 1 】



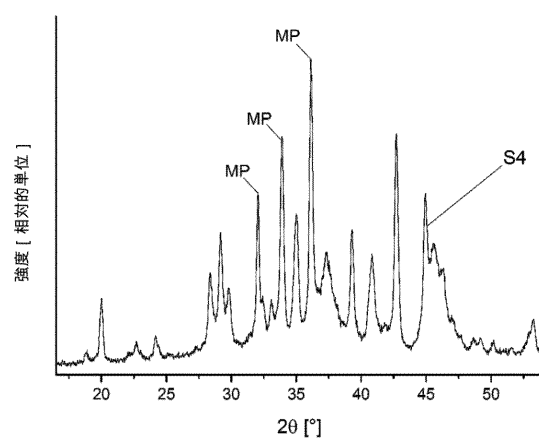
【 図 2 】



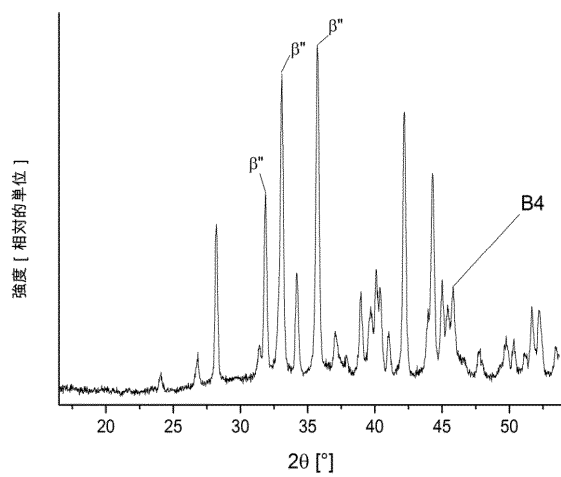
【 図 3 】



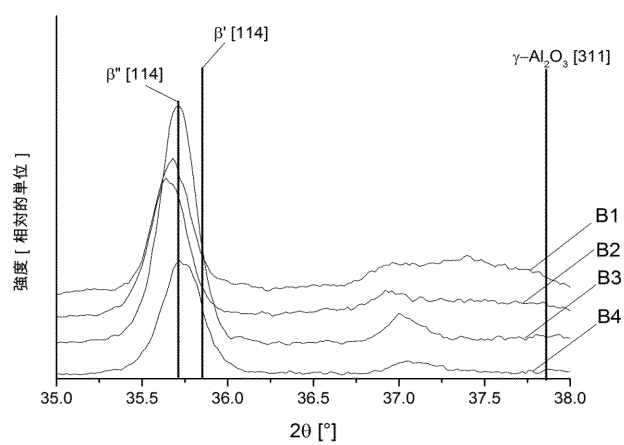
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2014/054362

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
4 (in full); 1-3, 6, 7, 9, 10 (in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/054362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J35/00 B01J37/08 B01J37/04 B01J37/03 B01J23/00
 B01J23/02 B01J23/755 B01J23/78 B01J23/83 B01J21/04
 C01B3/00

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)

B01J C01B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>GARDNER ET AL: "Effect of nickel hexaaluminate mirror cation on structure-sensitive reactions during n-tetradecane partial oxidation", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 323, 23 April 2007 (2007-04-23), pages 1-8, XP022021791, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2007.01.051</p> <p>2. experimental 3. results and discussion; figures; tables</p> <p>----- -/--</p>	1-4,6,7, 9,10

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2014

Date of mailing of the international search report

21/07/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de Cauwer, Robby

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/054362

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MARINA BUKHTIYAROVA ET AL: "Steam reforming of methane over Ni-substituted Sr hexaaluminates", CATALYSIS FOR SUSTAINABLE ENERGY, vol. 1, 9 January 2012 (2012-01-09), XP055072020, DOI: 10.2478/cse-2012-0002 2. experimental procedure 3. results and discussion; figures; tables -----	1-4,6,7, 9,10
X	CHU W ET AL: "The partial oxidation of methane to syngas over the nickel-modified hexaaluminate catalysts BaNi ₁₂ Al ₁₂ -yO ₁₉ -delta", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 235, no. 1-2, 30 August 2002 (2002-08-30), pages 39-45, XP004379955, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00240-5 2. experimental; figures; tables -----	1-4,6,7, 9,10
X	TODD H. GARDNER ET AL: "Structural Characterization of Ni-Substituted Hexaaluminate Catalysts Using EXAFS, XANES, XPS, XRD, and TPR", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 114, no. 17, 6 May 2010 (2010-05-06), pages 7888-7894, XP055072006, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp9117634 cited in the application 1.Introduction, 2. experimental section, 3.Results and discussionf; figures; tables -----	1-4,6,7, 9,10
A	US 2005/232857 A1 (LOMAX FRANKLIN D JR [US] ET AL LOMAX JR FRANKLIN D [US] ET AL) 20 October 2005 (2005-10-20) -----	1-4,6,7, 9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/054362

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005232857	A1	20-10-2005	
		AU 2005238426 A1	10-11-2005
		CA 2561427 A1	10-11-2005
		CN 101001695 A	18-07-2007
		EP 1771376 A2	11-04-2007
		JP 4988552 B2	01-08-2012
		JP 2007532305 A	15-11-2007
		KR 20070044802 A	30-04-2007
		US 2005232857 A1	20-10-2005
		US 2007116639 A1	24-05-2007
		US 2008038186 A1	14-02-2008
		WO 2005105664 A2	10-11-2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2014/054362

The International Searching Authority has found that this international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims: 4 (in full); 1-3, 6, 7, 9, 10 (in part)

Catalyst for reforming hydrocarbons and CO₂, comprising an oxide substrate material that contains hexaaluminate in the form of β "-aluminate and/or magnetoplumbite, and metallic nickel particles, wherein the catalyst is characterised in that the metallic nickel particles are mostly of tetragonal shape, are finely distributed on the surface of the oxide substrate material in the form of outgrowths, and the average particle size of the nickel particles is < 50 nm, preferably < 40 nm and most preferably < 30 nm; and catalyst precursor for producing a catalyst for reforming hydrocarbons and CO₂, which is available in the non-reduced state, characterised in that the catalyst precursor contains at least 65-95% by weight, preferably 70-90% by weight, nickel barium hexaaluminate, the catalyst being characterised in that the hexaaluminate is in the form of β "-aluminate with [114] reflex at 35.72 2 θ ["] and contains 5-35% by weight, preferably 10-30% by weight crystalline oxide dispersed phase, the nickel content of the catalyst is < 3 mol%, preferably < 2.5 mol% and most preferably < 2 mol%, and the molar Ba to Al ratio of the catalyst ranges from 1:6-11, preferably from 1:7-10 and most preferably from 1:8-10, the crystalline oxide dispersed phase comprises at least BaAl₂O₄, and the BET surface area of the catalyst is > 5 m²/g, preferably > 10 m²/g ist;

method for producing the catalyst (precursor), comprising: (i) bringing a nanoparticulate aluminium oxide hydroxide source into contact with a Ba-containing metal salt and nickel salt, wherein the nickel content is < 3 mol-%, preferably < 2.5 mol%, and most preferably < 2 mol%, and the molar ratio of mirror cation to aluminium ranges from 1:6-11, preferably from 1:7-10, and most preferably from 1:8-10; (ii) intimately blending the starting components; (iii) at least drying, decomposing the salts and/or unmoulding the mixture, (iv) calcinating at a temperature > 900 °C, step (iv) being followed by a reducing treatment of the catalyst.

2. Claims: 5, (in full); 1-3, 6, 7, 9, 10 (in part)

Catalyst for reforming hydrocarbons and CO₂, comprising an oxide substrate material that contains hexaaluminate in the form of β "-aluminate and/or magnetoplumbite, and metallic nickel particles, wherein the catalyst is characterised in that the metallic nickel particles are mostly of tetragonal shape, are finely distributed on the surface of the oxide substrate material in the form of outgrowths, and the average particle size of the nickel particles is < 50 nm, preferably < 40 nm and most preferably < 30 nm; and catalyst precursor for producing a catalyst for reforming hydrocarbons and CO₂, which is available in the non-reduced state, characterised in that the catalyst precursor contains at least 65-95% by weight, preferably 70-90% by weight, nickel strontium hexaaluminate in the form of magnetoplumbite, and contains 5-35% by weight, preferably 10-30% by weight, crystalline oxide dispersed phase, the nickel content of the catalyst is < 3 mol%, preferably < 2.5 mol% and most preferably < 2 mol%, and the molar Sr to Al ratio of the catalyst ranges from 1:6-11, preferably from 1:7-10 and more preferably from 1:8-10, the crystalline oxide dispersed phase comprises at least SrAl₂O₄, and the BET surface area of the catalyst is > 5 m²/g, preferably > 10 m²/g ist;

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2014/054362

method for producing the catalyst (precursor), comprising: (i) bringing a nanoparticulate aluminium oxide hydroxyde source into contact with an Sr-containing metal salt and nickel salt, wherein the nickel content is < 3 mol-%, preferably < 2.5 mol%, and more preferably < 2 mol%, and the molar ratio of mirror cation to aluminium ranges from 1:6-11, preferably from 1:7-10, and most preferably from 1:8-10; (ii) intimately blending the starting components; (iii) at least drying, decomposing the salts and/or unmoulding the mixture, (iv) calcinating at a temperature > 900 °C, step (iv) being followed by a reducing treatment of the catalyst.

3. Claims: 1-3, 6, 9, 10 (all in part)

Catalyst for reforming hydrocarbons and CO₂, comprising an oxide substrate material that contains hexaaluminate in the form of β'' -aluminate and/or magnetoplumbite, and metallic nickel particles, wherein the catalyst is characterised in that the metallic nickel particles are mostly of tetragonal shape, are finely distributed on the surface of the oxide substrate material in the form of outgrowths, and the average particle size of the nickel particles is < 50 nm, preferably < 40 nm and most preferably < 30 nm; and comprises at least LaAl₂O₄; and method for producing the catalyst (precursor) comprising: (i) bringing a nanoparticulate aluminium oxide hydroxyde source into contact with an La containing metal salt and nickel salt, wherein the nickel content is < 3 mol-%, preferably < 2.5 mol%, and more preferably < 2 mol%, and the molar ratio of mirror cation to aluminium ranges from 1:6-11, preferably from 1:7-10, and most preferably from 1:8-10; (ii) intimately blending the starting components; (iii) at least drying, decomposing the salts and/or unmoulding the mixture, (iv) calcinating at a temperature > 900 °C, step (iv) being followed by a reducing treatment of the catalyst.

4. Claim: 8

Catalyst for reforming hydrocarbons and CO₂, characterised in that the X-ray diffraction diagram of the catalyst contains at most insignificant amounts of γ - and/or δ - and/or θ - and/or α -aluminium oxide, the amount of γ -aluminium oxide being smaller than 10% by weight, preferably smaller than 5% by weight, and most preferably smaller than 2% by weight.

5. Claims: 11-15

Method for reforming hydrocarbons, preferably methane, in the presence of CO₂, comprising the following steps:

(a.1) bringing gas to be reformed and containing hydrocarbons, preferably methane, and CO₂ in contact with a nickel hexaaluminate-containing catalyst;

(a.2) heating the catalyst while it is brought into contact with the gas to be reformed to a temperature of > 800 °C, and more preferably to a temperature of > 850 °C;

(a.3) operating the reactor while the reaction is carried out under a processing pressure of > 5 bar, preferably under a processing pressure of > 10 bar, and more preferably under a processing pressure of > 15 bar;

(a.4) the gas to be reformed brought into contact with the catalyst having a GHSV that ranges from 500 to 20000 hr⁻¹, preferably from 1500 to 10000 hr⁻¹ and more preferably from 2000 to 5000 hr⁻¹.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/054362**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____
2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____
3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
4(vollständig); 1-3, 6, 7, 9, 10(teilweise)

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/054362

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01J35/00 B01J23/02 C01B3/00	B01J37/08 B01J23/755 B01J23/78
	B01J37/04 B01J23/78	B01J37/03 B01J23/83 B01J23/00 B01J21/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C01B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GARDNER ET AL: "Effect of nickel hexaaluminate mirror cation on structure-sensitive reactions during n-tetradecane partial oxidation", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 323, 23. April 2007 (2007-04-23), Seiten 1-8, XP022021791, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2007.01.051 2. experimental 3. results and discussion; Abbildungen; Tabellen ----- -/--	1-4,6,7, 9,10
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
15. Mai 2014		21/07/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter de Cauwer, Robby

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/054362

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	MARINA BUKHTIYAROVA ET AL: "Steam reforming of methane over Ni-substituted Sr hexaaluminates", CATALYSIS FOR SUSTAINABLE ENERGY, Bd. 1, 9. Januar 2012 (2012-01-09), XP055072020, DOI: 10.2478/cse-2012-0002 2. experimental procedure 3. results and discussion; Abbildungen; Tabellen -----	1-4,6,7, 9,10
X	CHU W ET AL: "The partial oxidation of methane to syngas over the nickel-modified hexaaluminate catalysts BaNi _{12-y} O _{19-Δ} ", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 235, Nr. 1-2, 30. August 2002 (2002-08-30), Seiten 39-45, XP004379955, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00240-5 2. experimental; Abbildungen; Tabellen -----	1-4,6,7, 9,10
X	TODD H. GARDNER ET AL: "Structural Characterization of Ni-Substituted Hexaaluminate Catalysts Using EXAFS, XANES, XPS, XRD, and TPR", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, Bd. 114, Nr. 17, 6. Mai 2010 (2010-05-06), Seiten 7888-7894, XP055072006, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/jp9117634 in der Anmeldung erwähnt 1.Introduction, 2. experimental section, 3.Results and discussionf; Abbildungen; Tabellen -----	1-4,6,7, 9,10
A	US 2005/232857 A1 (LOMAX FRANKLIN D JR [US] ET AL LOMAX JR FRANKLIN D [US] ET AL) 20. Oktober 2005 (2005-10-20) -----	1-4,6,7, 9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/054362

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005232857 A1	20-10-2005	AU 2005238426 A1	10-11-2005
		CA 2561427 A1	10-11-2005
		CN 101001695 A	18-07-2007
		EP 1771376 A2	11-04-2007
		JP 4988552 B2	01-08-2012
		JP 2007532305 A	15-11-2007
		KR 20070044802 A	30-04-2007
		US 2005232857 A1	20-10-2005
		US 2007116639 A1	24-05-2007
		US 2008038186 A1	14-02-2008
		WO 2005105664 A2	10-11-2005

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2014/ 054362

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 4(vollständig); 1-3, 6, 7, 9, 10(teilweise)

Katalysator zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen und CO₂ umfassend oxydisches Trägermaterial, das Hexaaluminat in der Form von [beta]"-Aluminat und/oder Magnetoplumbit enthält, und metallische Nickelpartikel, wobei der Katalysator dadurch gekennzeichnet, dass die metallischen Nickel Partikel zumeist tetragonale Ausprägung aufweisen, fein verteilt auf der Oberfläche des oxydischen Trägermaterials als Aufwachsungen vorliegen und die durchschnittliche Partikelgrösse der Nickelpartikel <50 nm, vorzugsweise <40 nm und insbesondere vorzugsweise <30 nm beträgt; und Vorläuferkatalysator zur Herstellung eines Katalysators zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen und CO₂, der im nicht reduzierten Zustand vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorläuferkatalysator zumindest 65 - 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 - 90 Gew.-% Nickelbariumhexaaluminat, wobei der Katalysator dadurch gekennzeichnet ist, dass das Hexaaluminat in Form von [beta]"-Aluminat mit [114]-Reflex bei 35,72 2θ [[deg.]] vorliegt und dieser 5 - 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 30 Gew.-% kristalline oxydische Nebenphase enthält, der Nickelgehalt des Katalysators <3 mol-%, vorzugsweise <2,5 mol-% und weiter vorzugsweise <2 mol-% und das molare Ba-zu-Al-Verhältnis des Katalysators im Bereich von 1 : 6 - 11, vorzugsweise von 1 : 7 - 10 und insbesondere vorzugsweise von 1 : 8 - 10 sind, die kristalline oxydische Nebenphase zumindest BaAl₂O₄ umfasst, BET-Oberfläche des Katalysators > 5 m²/g, vorzugsweise > 10 m²/g ist, 9. Verfahren zur Herstellung des (Vorläufer)Katalysators umfassend: (i) Inkontaktbringen von nanopartikulärer Aluminiumoxidhydroxidquelle mit Metallsalz enthaltend Ba sowie Nickelsalz, wobei Nickelgehalt <3 mol-%, vorzugsweise <2,5 mol-% und weiter vorzugsweise <2 mol-% und das molare Verhältnis von Zwischenebenenkation-zu-Aluminium im Bereich von 1 : 6 - 11, vorzugsweise von 1 : 7 - 10 und insbesondere vorzugsweise von 1 : 8 - 10, (ii) inniges Durchmischen der Ausgangskomponenten, (iii) zumindest Trocknung, Zersetzung der Salze und/oder Abformung der Mischung, (iv) Kalzinierung bei Temperatur > 900 [deg.]C, wobei sich Schritt (iv) eine Reduktionsbehandlung des Katalysators anschliesst.

2. Ansprüche: 5(vollständig); 1-3, 6, 7, 9, 10(teilweise)

Katalysator zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen und CO₂ umfassend oxydisches Trägermaterial, das Hexaaluminat in der Form von [beta]"-Aluminat und/oder Magnetoplumbit enthält, und metallische Nickelpartikel, wobei der Katalysator dadurch gekennzeichnet, dass die metallischen Nickel Partikel zumeist tetragonale Ausprägung aufweisen, fein verteilt auf der Oberfläche des oxydischen Trägermaterials

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2014/ 054362

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

als Aufwachsungen vorliegen und die durchschnittliche Partikelgrösse der Nickelpartikel <50 nm, vorzugsweise <40 nm und insbesondere vorzugsweise <30 nm beträgt; und Vorläuferkatalysator zur Herstellung eines Katalysators zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen und CO_2 , der im nicht reduzierten Zustand vorliegt, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorläuferkatalysator zumindest 65 - 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 - 90 Gew.-% Nickelstrontiumhexaaluminat in der Form von Magnetoplumbit und 5 - 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 - 30 Gew.-% kristalline oxydische Nebenphase enthält, der Nickelgehalt des Katalysators <3 mol-%, vorzugsweise $<2,5$ mol-% und weiter vorzugsweise <2 mol-% und das molare Sr-zu-Al-Verhältnis des Katalysators im Bereich von 1 : 6 - 11, vorzugsweise von 1 : 7 - 10 und insbesondere vorzugsweise von 1 : 8 - 10 sind, die kristalline oxydische Nebenphase zumindest SrAl_2O_4 umfasst, BET-Oberfläche des Katalysators > 5 m²/g, vorzugsweise > 10 m²/g ist, 9. Verfahren zur Herstellung des (Vorläufer)Katalysators umfassend: (i) Inkontaktbringen von nanopartikulärer Aluminiumoxidhydroxidquelle mit Metallsalz enthaltend Sr sowie Nickelsalz, wobei Nickelgehalt <3 mol-%, vorzugsweise $<2,5$ mol-% und weiter vorzugsweise <2 mol-% und das molare Verhältnis von Zwischenebenenkation-zu-Aluminium im Bereich von 1 : 6 - 11, vorzugsweise von 1 : 7 - 10 und insbesondere vorzugsweise von 1 : 8 - 10, (ii) inniges Durchmischen der Ausgangskomponenten, (iii) zumindest Trocknung, Zersetzung der Salze und/oder Abformung der Mischung, (iv) Kalzinierung bei Temperatur > 900 [deg.]C, wobei sich Schritt (iv) eine Reduktionsbehandlung des Katalysators anschliesst.

3. Ansprüche: 1-3, 6, 9, 10(alle teilweise)

Katalysator zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen und CO_2 umfassend oxydisches Trägermaterial, das Hexaaluminat in der Form von $[\beta]$ -Aluminat und/oder Magnetoplumbit enthält, und metallische Nickelpartikel, wobei der Katalysator dadurch gekennzeichnet, dass die metallischen Nickel Partikel zumeist tetragonale Ausprägung aufweisen, fein verteilt auf der Oberfläche des oxydischen Trägermaterials als Aufwachsungen vorliegen und die durchschnittliche Partikelgrösse der Nickelpartikel <50 nm, vorzugsweise <40 nm und insbesondere vorzugsweise <30 nm beträgt; und zumindest LaAl_2O_4 umfasst; und Verfahren zur Herstellung des (Vorläufer)Katalysators umfassend: (i) Inkontaktbringen von nanopartikulärer Aluminiumoxidhydroxidquelle mit Metallsalz enthaltend La sowie Nickelsalz, wobei Nickelgehalt <3 mol-%, vorzugsweise $<2,5$ mol-% und weiter vorzugsweise <2 mol-% und das molare Verhältnis von Zwischenebenenkation-zu-Aluminium im Bereich von 1 : 6 - 11, vorzugsweise von 1 : 7 - 10 und insbesondere vorzugsweise von 1 : 8 - 10, (ii) inniges Durchmischen der Ausgangskomponenten, (iii) zumindest Trocknung, Zersetzung der Salze und/oder Abformung der Mischung, (iv) Kalzinierung bei Temperatur > 900 [deg.]C, wobei sich Schritt (iv) eine Reduktionsbehandlung des

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2014/ 054362

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Katalysators anschliesst.

4. Anspruch: 8

Katalysator zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen und CO₂, dadurch gekennzeichnet, dass das Röntgendiffraktogramm des Katalysators höchstens geringe Mengen an γ- und/oder, δ-, und/oder, θ-, und/oder α - Aluminiumoxid aufweist, wobei die Menge an γ -Aluminiumoxid kleiner 10 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 5 Gew.-% und insbesondere vorzugsweise kleiner 2 Gew.-% ist.

5. Ansprüche: 11-15

Verfahren zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Methan, in Gegenwart von CO₂, das folgende Schritte umfasst:

(a.1) Inkontaktbringen von Reformiergas enthaltend Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Methan, und CO₂ mit nickelhexaaluminathaltigem Katalysator

(a.2) Beheizung des Katalysators beim Inkontaktbringen mit dem Reformiergas bei einer Temperatur > 800 [deg.]C und weiter vorzugsweise bei einer Temperatur > 850 [deg.]C,

(a.3) Betrieb des Reaktors während der Durchführung der Reaktion bei einem Prozessdruck >5 bar, vorzugsweise bei einem Prozessdruck >10 bar und weiter vorzugsweise bei einem Prozessdruck >15 bar,

(a.4) das mit dem Katalysator in Kontakt gebrachte Reformiergas weist eine GHSV auf, die in einem Bereich von 500 bis 20000 hr⁻¹ liegt, vorzugsweise liegt die GHSV in einem Bereich von 1500 bis 10000 hr⁻¹ und weiter vorzugsweise in einem Bereich von 2000 bis 5000 hr⁻¹

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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

(72)発明者 シュヴァブ, エッケハルト

ドイツ、6 7 4 3 4 ノイシュタット、ベルヴァルトシュタインシュトラッセ 4

(72)発明者 ミラノフ, アンドリアン

ドイツ、6 8 1 6 3 マンハイム、ラインダムシュトラッセ 6 0

(72)発明者 ヴァッサーシャフ, グイド

ドイツ、6 9 1 5 1 ネッカーゲミュント、ライヒェンシュタインシュトラッセ 3 1

(72)発明者 ルシエル, トマス

ドイツ、6 8 1 6 5 マンハイム、ゼッケンハイマー シュトラッセ 2 1

(72)発明者 コックス, ゲールハルト

ドイツ、6 7 0 9 8 パート デュルクハイム、ビルケンタール 2 0

(72)発明者 ヒンリヒゼン, ベルント

ドイツ、7 0 5 6 9 シュトゥットガルト、ブルクシュトラッセ 4 6

(72)発明者 フレルヒンガー, ウルリヒ

ドイツ、6 7 3 7 3 デューデンホーフェン、アイヒガルテンシュトラッセ 3 1

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BB02A BB04A BB12C BC12A BC12B BC13A
BC13B BC42A BC42B BC66A BC68A BC68B CC04 DA05 EB18X EC01X
EC22X EC25 EC27 FA02 FB05 FB30 FB43 FB57 FB61 FC07
FC08