

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6039136号
(P6039136)

(45) 発行日 平成28年12月7日(2016.12.7)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016.11.11)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B	3/40	(2006.01)	CO1B 3/40
BO1J	35/08	(2006.01)	BO1J 35/08 Z
BO1J	35/04	(2006.01)	BO1J 35/04 3O1P
BO1J	35/02	(2006.01)	BO1J 35/02 3O1D
BO1J	37/02	(2006.01)	BO1J 37/02 1O1D

請求項の数 13 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-525366 (P2016-525366)
 (86) (22) 出願日 平成26年6月26日(2014.6.26)
 (65) 公表番号 特表2016-528143 (P2016-528143A)
 (43) 公表日 平成28年9月15日(2016.9.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/044375
 (87) 国際公開番号 W02015/006064
 (87) 国際公開日 平成27年1月15日(2015.1.15)
 審査請求日 平成28年7月7日(2016.7.7)
 (31) 優先権主張番号 13/938, 376
 (32) 優先日 平成25年7月10日(2013.7.10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 511304464
 サウジ アラビアン オイル カンパニー
 サウジアラビア王国 31311 ダーラ
 ン, ボックス 5000
 (73) 特許権者 516010412
 キング・ファハド・ユニバーシティ・オブ
 ・ペトロリアム・アンド・ミネラルズ
 KING FAHD UNIVERSITY OF PETROLEUM AND
 MINERALS
 サウジアラビア31261ダーラン、ピー
 ・オー・ボックス5041

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体炭化水素の熱中和改質のための触媒およびプロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

液体炭化水素燃料から水素リッチ合成ガスを製造するための熱中和改質プロセスであって、

a. 液体炭化水素燃料、 O_2 リッチガスまたは空気、および水蒸気の混合物を、反応器の内部ゾーンであって、アルミン酸マグネシウムに担持された、カリウム化合物を助触媒として含有する燃焼と水蒸気および/または CO_2 改質とが複合化されるNi-Ce₂O₃-Pt-La₂O₃触媒からなる触媒床を含む内部ゾーンに供給する工程、

b. 前記混合物を350 ~ 450 の温度に予備加熱する工程、

c. 予備加熱した混合物を前記触媒床と30,000h⁻¹ ~ 70,000h⁻¹のガス時空間速度で接触させて、反応温度を800 ~ 900 に上昇させる発熱燃焼反応を生じさせると共に、前記液体燃料を改質するのに十分な時間にわたって吸熱水蒸気改質反応をも生じさせて、水素リッチ合成ガスを得る工程

を含む、熱中和改質プロセス。

【請求項2】

前記液体炭化水素燃料が石油系燃料である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記石油系液体が、パラフィン、軽質ナフサ、重質ナフサ、灯油およびディーゼルからなる群より選択される、請求項2に記載のプロセス。

【請求項4】

10

20

前記ガス時空間速度が、 $35,000 \sim 50,000 \text{ h}^{-1}$ の間である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項5】

前記発熱燃焼反応から発生した熱が、同じ触媒床上での吸熱反応によって中和および相殺される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項6】

前記反応が外部からの熱供給が必要なしで行われる、請求項1に記載のプロセス。

【請求項7】

コークス形成が回避される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項8】

99%の前記液体石油系燃料が、シingas ($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$) に転化される、請求項3に記載のプロセス。 10

【請求項9】

前記プロセスから製造されたシingasをさらに精製して、高純度水素を製造することができる、請求項1に記載のプロセス。

【請求項10】

前記水素リッチシingasが、高温または低温燃料電池を組み込む車両において搭載型改質器の供給物として使用される、請求項1に記載のプロセス。

【請求項11】

前記水素リッチシingasが、内燃機関において水素富化のための供給物として使用される、請求項1に記載のプロセス。 20

【請求項12】

前記水素リッチシingasが、定常発電設備用途に用いられる、請求項1に記載のプロセス。

【請求項13】

前記液体炭化水素燃料の硫黄含有量が200ppm以下である、請求項1に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、石油系液体炭化水素燃料を改質するための触媒およびプロセス、より具体的には、石油系液体炭化水素燃料を改質するための多成分触媒および熱中和プロセスに関する。 30

【背景技術】

【0002】

従来のシingas / 水素製造技術は、供給原料として天然ガス、LPGおよび軽質ナフサを主として使用する。今までのところ、重質液体炭化水素燃料 (C10+) からシingasまたは水素を製造するための触媒は判明していない。高い炭素含有量、高い芳香族含有量、および触媒を急速に失活させる主原因である硫黄の存在のためである。

【0003】

新興輸送技術における水素化処理のためのシingas / 水素の需要増加に伴って、天然ガスおよびLPG以外の資源からシingas / 水素を製造する必要性が、よりいっそう重要になってくる。 40

【0004】

世界の年間水素総生産量は毎年5千億 m^3 を超えるが、より大量の水素に対する必要性には、大きな障害、特に新たな法的要求と超低硫黄燃料を製造することへの圧力が存在している。しかし、利用可能である原油源は、より重質で、またより高い割合の硫黄分と金属を含んでいる。

【0005】

製油所におけるさらなる水素の必要性は明らかに増加しており、当分の間は急ピッチで増加し続けるだろう。

【0006】

加えて、自動車および定常用途のための水素系燃料電池は、そのより高い効率およびより低い排出量を含む様々な理由のため人気を得ている。それにもかかわらず、自動車および住宅用途での燃料としての純粋な水素の使用は多くの障害に直面し、多くの制限を有する。水素を供給するためのインフラが不十分であり、気体水素の燃料補給は遅いこともあり、水素の貯蔵は問題が多い。水素の製造および使用の代替案は、時代を先取りした太陽エネルギーに基づく水素生成からより実用的な水素改質まで多岐にわたる。水素を生成するための液体/気体炭化水素燃料の使用は、大規模水素製造に対する当面の解決策と考えられている。経済的側面および改質の容易さに加えて、この選択肢は、既存の配給網を利用するより実際的であると思われる。

【0007】

10

炭化水素燃料の水素への転化は、炭化水素水蒸気改質（HSR）、部分酸化改質（POR）およびオートサーマル改質（ATR）をはじめとする、いくつかのプロセスによって行うことができる。炭化水素水蒸気改質は、ガソリンの代わりに使用されるメタン、すなわち CH_4 、およびオクタン、すなわち C_8H_{18} （2,2,4-トリメチルペンタン）について反応式（1）および（2）に示すような水素およびCOを生成するための触媒存在下での水蒸気と燃料の反応を含む。水蒸気改質は吸熱性であるので、燃料の一部を燃焼し、熱交換器を介して改質器に熱を伝達しなければならない。



20

【0008】

搭載型改質に用いられる反応プロセスの選択は、アプリケーション（例えば、変動する電力要求、迅速な始動、および頻繁なシャットダウン）の作動特性および燃料電池スタックの種類をはじめとする、多くの要因に依存する。HSRは熱伝達制限があり、それ故、電力要求における変化に迅速に対応（すなわち「負荷追従」）しない。電力要求が急減すると触媒がオーバーヒートして焼結を生じることがあり、次に活性喪失がもたらされ、ATRはHSRの負荷追従制限を克服することができる。なぜなら吸熱反応に必要なとされる熱が触媒床内で発生するためであり、電力要求とより迅速な始動の変化に対するより速い反応を可能にする特性を備えるからである。

【0009】

30

水蒸気改質に必要な大量の熱を供給するために、オートサーマル方法は、触媒改質器への導入前の供給原料の事前燃焼（*priori combustion*）を含み、その後、加熱されたガスが触媒床に導入される。したがって、熱供給は反応ガスの熱容量によって制限され、本質的な改善に達しない。つい最近、触媒燃焼を用いて炭化水素供給物の一部分の燃焼が行われた。しかしながら、触媒燃焼は約1000～1100の最大触媒床温度によって制限されるので、状況は事前の均一な燃焼（*priori homogenous combustion*）と本質的に異ならない。

【0010】

Inuiらは、参照により本明細書に組み込まれている米国特許第7,700,005号明細書、米国特許第7,820,140号明細書および米国特許第8,008,226号明細書において、水素リッチガス製造用の液体炭化水素の熱中和改質のための様々な多成分触媒を開示しており、Bitten courtらのブラジル特許出願公開第PI 000656-7 A2号明細書には、触媒活性を増大させるためにアルカリで活性が高められた（*promoted*）アルミン酸マグネシウムに担持されたニッケル型触媒を使用する燃料の水蒸気改質が開示されているが、本発明の触媒およびプロセスは、重質炭化水素燃料（ C_{10+} ）の長期試験中に、触媒の効率を損なわせ、熱中和改質の費用を増加させる硫黄およびコークス沈着による触媒の失活を回避する点で、先行技術に対して明らかな改善を示す。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第7,700,005号明細書

50

【特許文献2】米国特許第7,820,140号明細書

【特許文献3】米国特許第8,008,226号明細書

【特許文献4】ブラジル特許出願公開第PI000656-7A2号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0012】

一実施形態において、本発明は、熱中和改質プロセスを用いる水素リッチ合成ガスの製造に用いられる多成分触媒であって、水および O_2 リッチガスまたは空気の存在下での軽質および重質石油系液体炭化水素燃料の改質に利用することができ、水蒸気改質および燃焼の異なる触媒機能間の共同作用によりコークス形成および硫化に起因する検出可能な触媒失活が少ない、多成分触媒を提供する。液体炭化水素燃料の完全転化を高い気体時空間速度で達成している。

10

【0013】

上記について詳述すると、本発明のプロセスは、燃焼反応と水蒸気改質反応を組み合わせモードで行う触媒を使用して重質液体炭化水素燃料、 O_2 リッチガスまたは空気および水蒸気を反応させることにより、水素リッチガスを製造するのに効率的であることが判明した。触媒はアルミニウムまたはケイ素の1つ以上の酸化物からなる単一の耐火性担体に担持された幾つかの金属成分(Ni、Rh、ReおよびPt)およびいくつかの酸化物(Ce_2O_3 、 La_2O_3 および ZrO_2)を含有する。熱中和改質プロセスの効率は、触媒によって大きな影響を受ける。7成分触媒(本願の触媒A)は、その水蒸気改質機能、表面積、細孔径、脱水素活性率(表4)がより良好な性能を実証するので、先行技術より長い寿命はもちろん、対費用効果も実証すると予想される。また、4成分触媒(本願の触媒B)は、単純化された触媒調製手順、より少数の活性金属、およびアンモニア処理がないことから、触媒Aおよび先行技術触媒と比較してよりいっそう対費用効果が高い。触媒Bはまた、より軽質の供給原料の処理に好ましい。

20

【0014】

本発明の別の実施形態では、水蒸気改質触媒を形成するための、アルミン酸マグネシウム、アルミン酸カルシウムまたはそれらの組み合わせに担持された多成分触媒を調製する方法であって、該多成分触媒が、酸化ランタンおよび酸化セリウムなどの希土類金属酸化物(単数または複数)から選択され、かつ酸化ジルコニウムなどの周期表のIV族の部材を含有し得る多酸化成分(multi-oxide component)と、ロジウム、レニウムおよび白金から選択される1つ以上の金属の組み合わせでニッケルを含む多金属成分(multi-metallic component)とを含む、方法を提供する。また、この方法において触媒担体へのアルカリ金属の組み込みは効率を向上させることが明らかになっている。

30

【0015】

本発明は、アルミン酸マグネシウムに担持されており、プロセス効率を増加させるために触媒担体にカリウムなどのアルカリ金属が組み込まれている、7成分(Ni、Rh、Re、Pt、 Ce_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2)または好ましい様式では4成分触媒(Ni、Pt、 Ce_2O_3 、 La_2O_3)を有する、改善された熱中和性触媒(thermo-neutral catalyst)を提供する。この触媒構造は、コークス形成と触媒金属の硫化の両方を回避するのに役立つスピルオーバーがある高水素製造を増進するように設計されている。これは、二つの利点、すなわち、コークス形成の防止または最小化およびまた結果としての触媒寿命の改善を有する触媒を提供する。

40

【0016】

本発明のさらに別の実施形態に従って、水素および低量の一酸化炭素からなる水素リッチシingasの製造プロセスも提供する。このプロセスは、気化させた液体炭化水素、空気/酸素および水蒸気を多成分触媒上で接触させることを含む。本発明のプロセスを、広い範囲の作動条件に対して行うことができる。作動条件のレベルは、使用される供給原料および必要とする転化レベルによって規定される。

【0017】

50

本発明の触媒は、熱中和改質反応を行って液体炭化水素からシingasを製造するように設計されており、該液体炭化水素には、LPG、軽質ナフサ、重質ナフサ、ガソリン、灯油、ディーゼル、これらの代用燃料、およびこれらの燃料の一部またはすべての混合物が含まれる。触媒床は、非常に高いガス時空間速度（ 45000hr^{-1} より高いGHSV）に対処することができ、この特性のため、 5000h^{-1} ガス時空間速度が工業用途に用いられる従来の水蒸気改質器技術と比較して反応器サイズを有意に縮小することができる。これは重要な機能である。反応器サイズが非常に重要である車載用燃料処理装置にこの触媒を使用することを意図するからである。本発明の意図する用途は、補助電源用途（APU）のための燃焼エンジンおよび燃料電池技術と一体化されるものである。本発明は、水素またはシingasを製造するための大規模改質および石油化学用途において、コークス形成の防止または最小化およびまた結果としての触媒寿命の改善の点で従来の水蒸気改質触媒に対して有利に用いることができる。

10

【図面の簡単な説明】**【0018】**

【図1】先行技術方法による転化した炭化水素供給原料、乾燥ガス生成物組成（窒素なし）の百分率に対して運転時間（time on stream）を示すグラフである。

【図2】本発明の4成分触媒を使用したときの転化した炭化水素供給原料および乾燥ガス生成物組成（窒素なし）の百分率に対して運転時間を示すグラフである。

【図3】本発明の7成分触媒を使用したときの転化した炭化水素供給原料および乾燥ガス生成物組成（窒素なし）の百分率に対して運転時間を示すグラフである。

20

【発明を実施するための形態】**【0019】**

本発明の触媒は、酸化ランタンおよび/または酸化セリウムおよびそれらの混合物などの、希土類金属酸化物（単数または複数）の酸化物部材（単数または複数）を含み、また酸化ジルコニウムなどのIV族の部材、ニッケル元素、還元性ニッケル化合物およびそれらの混合物からなる群より選択される部材、白金元素または白金化合物などの白金族金属の部材を含有し得る。ロジウムまたはロジウム化合物およびそれらの混合物を含む1つより多くの金属、例えば2つまたは3つの金属として、白金族金属を使用することができる。加えて、レニウムなどの周期表のVIIB族からの助触媒を使用して、液体炭化水素供給原料の熱中和改質の効率を向上させることができる。そのために、多成分触媒をアルミン酸マグネシウム、アルミン酸カルシウムまたは混合物に担持させる。また、カリウムなどのアルカリ金属をその担体に組み込んで、触媒へのコークスの蓄積に対する耐性を向上させることができる。

30

【0020】

本発明の7成分触媒の組成は、各成分の重量範囲と共に、次の通りである：0.5~15%のNi、0.5~10%の Ce_2O_3 、0.5~5%の La_2O_3 、0.1~2%のPt、0~1%の ZrO_2 、0~2%のRh、および0~2%のRe。白金の濃度は、存在する場合、0.5~5.0%の間である。触媒の残部は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、アルミン酸マグネシウムまたはそれらの混合物を含有する耐火性担体からなる。アルミン酸カルシウムに基づく耐火セメントを組み込んで、触媒の機械的強度を増加させることもできる。触媒の比表面積は、1グラム当たり約15~約125平方メートルであり、好ましくは1グラム当たり50平方メートルを超える。

40

【0021】

本プロセスでの所望の最大圧力降下に依存して1つまたは複数の穴および他の形の開口部を有する、球形、押出物およびリングなどの様々な形状の担体を提供することができる。燃料電池に使用するための H_2 リッチガスの製造には、球形、例えば2~3ミリメートルの直径を有するもの、単純押出物、例えば1~4ミリメートルの直径を有するもの、複雑な押出物、例えば三葉または四葉（quadralobe）またはラッシュ（Rasch）リング、例えば $10\text{x}10\text{x}4$ （外径x高さx内径）の耐火性担体を使用することが好ましい。燃料電池における使用に好ましい形態は、八二カム形状である。本明細書では水素が $100,000\text{Nm}^3$ /日より多い製造単位と定義する、 H_2 リッチガスの大規模製造には、複数の穴を有するリング形態の担体

50

を使用することが好ましい。

【0022】

本発明の触媒は、様々な方法に従って調製することができる。Ni、Rh、Re、Pt、Ce₂O₃、La₂O₃およびZrO₂を含有すると理解される7成分触媒は、好ましくは、担体への多成分の含浸、か焼および還元の一連の多工程によって調製される。触媒含浸は、可溶性塩成分、好ましくは硝酸塩の水溶液を使用して行われる。含浸の好ましい順序は、先ずはロジウムおよびレニウム金属塩の含浸であり、これらの塩は、その後の熱処理の際に分解して対応する酸化物を形成する。含浸後、複合材料を約120℃、ゆっくりとした割合の加熱で、好ましくは毎分約0.5℃の割合で乾燥させ、次いで120℃の温度で約1時間維持する。次いで温度を同じ割合で約250℃に上昇させ、次いで温度を250℃で約1.5時間維持する。すべての熱処理は、空気またはO₂リッチガスを用いて行われる。含浸後、O₂リッチガス熱処理の前に好ましくは触媒を60℃で10～30分間アンモニアリッチガスで処理する。触媒調製の第一工程は、400℃～450℃の温度での2時間のH₂リッチガス還元で終わる。PtおよびZrの塩を使用して第一工程と同様の手法で第二工程を行う。Ni、CeおよびLaの塩を使用して第一および第二段階と同様に第三工程を行う。第三工程における還元工程は、400～1100℃の間、好ましくは600～800℃の間、最も好ましくは700～750℃の間で行われる。この最後の還元工程は、水素または合成ガス製造のプロセス反応器において、結果的に費用面で有利になる、その位置のままで行うことができる。

10

【0023】

本発明の好ましい実施形態は、多成分Ni、Pt、Ce₂O₃、La₂O₃を含有すると理解される4成分触媒である。4成分触媒を400～1100℃の間、好ましくは600～800℃の間、最も好ましくは700～750℃の間での単一工程の含浸、か焼および還元によって好ましくは調製する。Ni、Ce、LaおよびPtの可溶性塩、好ましくは硝酸塩を含有する水溶液を耐火性担体に含浸させる。含浸後、複合材料を約120℃、ゆっくりとした割合の加熱で、好ましくは毎分約0.5℃の割合で乾燥させ、次いで120℃の温度で約1時間維持する。次いで温度を同じ割合で約250℃に上昇させ、次いで温度を250℃で約1.5時間維持する。熱処理は、空気またはO₂リッチガスを用いて行われる。最終触媒調製工程は、空気またはO₂リッチガス中400～450℃でのか焼である。調製の最終段階は、400～1100℃の間、好ましくは600～800℃の間、最も好ましくは700～750℃の間でH₂またはH₂がリッチなガスを流しながらの還元工程である。この最後の還元工程は、水素または合成ガス製造のプロセス反応器において、結果的に費用面で有利になる、その位置のままで行うことができる。担体の細孔容積に依存して、すべての成分の所望の含有量を得るために一工程より多くの含浸、乾燥およびか焼を行う必要があり得る。

20

30

【0024】

本発明は、固定床反応器において水蒸気および酸素リッチガスと反応させながら液体石油フラクション、例えば軽質ナフサ、灯油およびディーゼルから水素リッチガスを製造するプロセスに用いられる、有意に改善された多成分触媒を提供する。触媒は、吸熱性水蒸気改質および発熱性燃焼に対する触媒機能を同時に果たし、熱中和改質効率が高く、検出可能な失活が低くなる。触媒燃焼から生じる熱が同じ触媒表面での炭化水素の吸熱性水蒸気改質を誘導して、超高速改質をもたらす。

40

【0025】

本発明に従って調製される触媒は、次の望ましい特性を有する：(1)供給されたすべての酸素を消費および燃焼反応の高熱の生成による、炭化水素供給原料を完全に酸化することができる、(2)酸化反応によって発生した熱を消費し真の熱中和改質をもたらす、吸熱性である水蒸気改質反応に対して非常に活性である、(3)長い活性寿命を有する、および(4)軽質ナフサからディーゼルまでの範囲にわたる液体炭化水素をシingasへの非常に高い転化割合で処理することができる。触媒の良好な性能は、高い耐熱および耐水熱ならびに低いコークス沈着特性の担体を伴う触媒表面の活性相による酸素および水素のスピルオーバーの存在に関連付けられると考えられる。

【0026】

50

本発明の別の実施形態によれば、少量のメタン、典型的には約1.5容量%のメタンを含む水素、一酸化炭素および二酸化炭素からなる水素リッチシingasの製造プロセスも提供される。このプロセスは、気化された液体炭化水素、空気/酸素および水蒸気を多成分触媒上で接触させる工程を含む。本発明のプロセスは、広い範囲の作動条件に対して行うことができる。作動条件のレベルは、使用される供給原料および必要とする転化レベルによって規定される。本発明のプロセスを用いて、高い気体時空間速度で低硫黄中間留分石油フラクション（例えば、重質ナフサ、灯油およびディーゼル）から水素リッチガスを製造し、その間、これらの条件下で液体炭化水素完全転化をなお維持する。

【0027】

本発明による触媒の高い活性および安定性に関連する同じ触媒床で直接行われる発熱反応と吸熱反応間の熱伝達により、本発明における液体炭化水素改質に必要なとされる触媒反応器容積を、従来の水蒸気改質の反応器のサイズの1/20未満とし、オートサーマル改質器のサイズの1/10未満とすることができる。さらに、従来の炭化水素水蒸気改質において求められるような、反応器を加熱するために必要とされる大型炉をなくすることができる。

10

【0028】

本発明によれば、アルミン酸マグネシウム担体を使用することにより、アルミナ型担体に基づく先行技術より高い活性、低減されたコークス蓄積傾向および高い耐久性レベルを有する熱中中性触媒が得られる。この担体の優れた特性によって触媒調製手順の単純化、貴金属の含有量低減が可能になり、好ましくは、RhおよびReを触媒形成に使用せず、これは触媒製造費用の削減に有利である。

20

【0029】

一般に、本発明は先行技術と比較した場合、以下の利点（表4）を提供する：

1. 単純化されたおよび/またはより少ない触媒調製工程
2. より低い触媒費用
3. 意図した用途にとって重要である、より高い液体炭化水素転化率
4. 単純化されたおよび/またはより少ない触媒調製工程で達成した必要な結晶子サイズ
5. より良好な触媒性能に対する指標となる、より高い表面積
6. 重質炭化水素の転化を向上する、より大きい細孔容積および細孔径
7. より良好な触媒性能に対する指標となる、より高い脱水素活性の割合
8. より良好な触媒性能に対する指標となる、メタン転化のより高い水蒸気改質転化率

30

【0030】

次に、具体的な実施形態およびバージョンを含む実施例で発明の各々をより詳細に説明するが、該発明は、これら実施形態、バージョンまたは実施例に限定されず、これらは当業者が本発明を行い、用いることを可能にするために含むものである。

【0031】

以下の実施例は、本発明の性質および本発明の実施様式を説明するために提示するものであるが、本発明の内容の限定とみなしてはならない。2つの実施例を先行技術からの1つの実施例と共に与えて本発明を実証する。各々の実施例について、触媒調製方法、触媒水素化活性試験、触媒水蒸気改質活性試験、結晶子サイズ測定、物性測定および重質ナフサ供給物での触媒性能評価についての詳細を記載する。

40

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] 液体炭化水素燃料から水素リッチ合成ガスを製造するための熱中和改質方法であって、

a. 液体炭化水素燃料、O₂リッチガスまたは空気、および水蒸気の混合物を、反応器の内部ゾーンであって、アルミン酸マグネシウムに担持された、Ni、La₂O₃、Ce₂O₃、Pt、ZrO₂、RhおよびReを含有する、燃焼と水蒸気および/またはCO₂改質とが複合化される触媒からなる触媒床を含む内部ゾーンに供給する工程、

b. 前記燃料、O₂リッチガスまたは空気、および水蒸気の混合物を約350 ~ 約450 の範囲の温度に予備加熱する工程、

50

c. 前記予備加熱した混合物を前記触媒床と約 $30,000\text{h}^{-1}$ ～ $70,000\text{h}^{-1}$ のガス時空間速度で接触させて、反応温度を約 800 ～約 900 に上昇させる発熱燃焼反応を生じさせると共に、前記液体燃料を改質するのに十分な時間にわたって吸熱水蒸気改質反応をも生じさせて、水素リッチ合成ガスを得る工程を含む、熱中和改質方法。

[2] 前記液体炭化水素燃料が石油系燃料である、[1]に記載のプロセス。

[3] 前記液体石油系燃料が、パラフィン、軽質ナフサ、重質ナフサ、灯油およびディーゼルからなる群より選択される、[2]に記載のプロセス。

[4] 前記ガス時空間速度が、約 $35,000\text{h}^{-1}$ ～約 $50,000\text{h}^{-1}$ の間である、[1]に記載のプロセス。

[5] 前記発熱燃焼反応から発生した熱が、同じ触媒床上での吸熱反応によって中和および相殺される、[1]に記載のプロセス。

[6] 前記反応が外部から供給される熱の不在下で行われる、[1]に記載のプロセス。

[7] コークス形成が回避される、[1]に記載のプロセス。

[8] 前記触媒が、 200ppm 未満の硫黄を含有する供給原料を改質することができる、[1]に記載のプロセス。

[9] 約 99% の前記液体石油系燃料が、合成ガス($\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$)に転化される、[3]に記載のプロセス。

[10] 前記プロセスから製造された合成ガスが、水性ガスシフトと選択酸化、メタン化と膜技術、およびPSAからなる群より選択される水素精製技術を用いてさらに精製される、[1]に記載のプロセス。

[11] 前記水素リッチ合成ガスが、高温または低温燃料電池を組み込む車両において搭載型改質器の供給物として使用される、[1]に記載のプロセス。

[12] 前記水素リッチ合成ガスが、内燃機関において水素富化のための供給物として使用される、[1]に記載のプロセス。

[13] 前記水素リッチ合成ガスが、定常発電設備用途に用いられる、[1]に記載のプロセス。

[14] 液体炭化水素燃料から水素リッチ合成ガスを製造するための熱中和改質プロセスであって、

a. 液体炭化水素燃料、 O_2 リッチガスまたは空気、および水蒸気の混合物を、反応器の内部ゾーンであって、アルミン酸マグネシウムに担持された、カリウム化合物を助触媒として含有する燃焼と水蒸気および/または CO_2 改質とが複合化される $\text{Ni-Ce}_2\text{O}_3\text{-Pt-La}_2\text{O}_3$ 触媒からなる触媒床を含む内部ゾーンに供給する工程、

b. 前記混合物を約 350 ～約 450 の温度に予備加熱する工程、

c. 予備加熱した混合物を前記触媒床と約 $30,000\text{h}^{-1}$ ～ $70,000\text{h}^{-1}$ のガス時空間速度で接触させて、反応温度を約 800 ～約 900 に上昇させる発熱燃焼反応を生じさせると共に、前記液体燃料を改質するのに十分な時間にわたって吸熱水蒸気改質反応をも生じさせて、水素リッチ合成ガスを得る工程を含む、熱中和改質プロセス。

[15] 前記液体炭化水素燃料が石油系燃料である、[14]に記載のプロセス。

[16] 前記石油系液体が、パラフィン、軽質ナフサ、重質ナフサ、灯油およびディーゼルからなる群より選択される、[15]に記載のプロセス。

[17] 前記ガス時空間速度が、約 $35,000$ ～約 $50,000\text{h}^{-1}$ の間である、[14]に記載のプロセス。

[18] 前記発熱燃焼反応から発生した熱が、同じ触媒床上での吸熱反応によって中和および相殺される、[14]に記載のプロセス。

[19] 前記反応が外部からの熱供給が必要なしで行われる、[14]に記載のプロセス。

[20] コークス形成が回避される、[14]に記載のプロセス。

10

20

30

40

50

[2 1] 約99%の前記液体石油系燃料が、シingas ($H_2/CO/CO_2/CH_4$) に転化される、[1 6] に記載のプロセス。

[2 2] 前記プロセスから製造されたシingasをさらに精製して、高純度水素を製造することができる、[1 4] に記載のプロセス。

[2 3] 前記水素リッチシingasが、高温または低温燃料電池を組み込む車両において搭載型改質器の供給物として使用される、[1 4] に記載のプロセス。

[2 4] 前記水素リッチシingasが、内燃機関において水素富化のための供給物として使用される、[1 4] に記載のプロセス。

[2 5] 前記水素リッチシingasが、定常発電設備用途に用いられる、[1 4] に記載のプロセス。

[2 6] 前記液体炭化水素燃料の硫黄含有量が200ppm以下である、[1 4] に記載のプロセス。

[2 7] 熱中和改質プロセスにおいて使用するための、アルミン酸マグネシウムに担持されたNi-Ce₂O₃-La₂O₃ Pt-ZrO₂-Rh-Re触媒を調製するプロセスであって、

a. 硝酸ロジウムと酸化レニウムとを含有する水溶液をアルミン酸マグネシウム担体に含浸させ、その後、NH₃リッチ雰囲気中で乾燥させ、か焼し、水素還元して、ロジウム-レニウム/アルミン酸マグネシウム担体を得る工程と、

b. オキシ硝酸ジルコニウム水和物と塩化テトラアミン白金(II)の水溶液を前記ロジウム-レニウム/アルミン酸マグネシウム担体に含浸させ、その後、NH₃リッチ雰囲気中で乾燥させ、か焼し、水素還元して、Pt-ZrO₂-Rh-Re/アルミン酸マグネシウム担体を得る工程と、

c. 硝酸ランタン六水和物、硝酸セリウム(III)および硝酸ニッケル六水和物の水溶液を前記Pt-ZrO₂-Rh-Re/アルミン酸マグネシウム担体に含浸させ、その後、NH₃リッチ雰囲気中で乾燥させ、か焼し、還元する工程とを含む、プロセス。

[2 8] 熱中和改質プロセスにおいて使用するための、アルミン酸マグネシウムに担持され、カリウムによって活性が高められた、Ni-Ce₂O₃-Pt-La₂O₃触媒を調製するプロセスであって、

a. 水酸化カリウムの水溶液をアルミン酸マグネシウム担体に含浸させ、その後、乾燥させ、か焼する工程、

b. 塩化テトラアミン白金(II)一水和物、硝酸ランタン六水和物、硝酸セリウムおよび硝酸ニッケル六水和物を前記水酸化カリウム含浸担体に含浸させ、その後、乾燥させ、か焼し、水素還元する工程を含む、プロセス。

[2 9] 熱中和改質プロセスにおいて使用するための、単一の耐火性アルミン酸マグネシウム担体に担持された、Ni0.5~15重量%、Ce₂O₃0.5~10重量%、La₂O₃0.5~5重量%、Pt0.1~2重量%、ZrO₂0~1重量%、Rh0~2重量%およびRe0~2重量%を含む触媒。

[3 0] 前記担体が、球、押出物、ハニカム、三葉、四葉またはラッシュリングの形状である、[2 9] に記載の触媒。

[3 1] 熱中和改質プロセスにおいて使用するための、単一の耐火性アルミン酸マグネシウム担体に担持された、Ni0.5~15重量%、Ce₂O₃0.5~10重量%、La₂O₃0.5~5重量%、Pt0.1~2重量%、ZrO₂0~1重量%、Rh0~2重量%、Re0~2重量%およびa0.5重量%、K₂O5重量%を含む触媒。

[3 2] 前記担体が、押出物、ハニカム、三葉、四葉またはラッシュリングの形状である、[3 1] に記載の触媒。

【実施例】

【0032】

実施例1(先行技術法)

触媒調製方法:

この実施例では、先行技術(米国特許第7,700,005号明細書)に従って改質した、熱中

10

20

30

40

50

和プロセスで使用するための7多成分触媒 (seven multi-component catalyst) の調製を説明する。

【 0 0 3 3 】

約2～約4ミリメートルの範囲の直径のアルミナ球に含浸させることによって触媒を調製した。担体の表面積は1グラム当たり約85平方メートルからである。131グラムの担体型アルミナに、0.84グラムの硝酸ロジウムIII (CAS 10139-58-9 - Sigma Aldrich、製品コード83750) と0.59グラムの酸化レニウムVII (CAS 1314-68-7 - Sigma Aldrich 製品コード1314-68-7) とを含有する75.6mLの水溶液を含浸させた。触媒を周囲温度～60 で、0.5 /分の割合で乾燥させ、次いで10分間NH₃リッチ雰囲気中で60 に曝露した。次いで触媒を60 から120 までの間は1 /分の割合で、そしてその後、120 から350 までの間は1.4 /分の割合で熱処理した。次いで触媒を、流れているH₂中で430 で還元し、30 ～60 に冷却し、空気流に曝露して表面不活性化させて、Rh-Re / アルミナ試料を得た。

10

【 0 0 3 4 】

少量のこの試料をプロセス対照のために採取した。111グラムの試料Rh-Re / アルミナに、2.53グラムのオキシ硝酸ジルコニウム水和物 (CAS 12985-18-3 Sigma Aldrich 製品コード380679) と1.82グラムの塩化テトラアミン白金 (II) 一水和物 (CAS 13933-33-0 Alfa Aesar 製品コード10836) とを含有する70.3mLの水溶液を含浸させた。乾燥、か焼および水素還元工程を、Rh-Re / アルミナ試料の調製と同様に行って、Pt-ZrO₂ / Rh-Re / アルミナ試料を得た。

【 0 0 3 5 】

少量のこの試料をプロセス対照のために再び採取した。100グラムのPt-ZrO₂ / Rh-Re / アルミナ試料に、2.97グラムの硝酸ランタン六水和物 (CAS 10277-43-7 Alfa Aesar、製品コード44346)、8.87グラムの硝酸セリウム (III) (CAS 10294-41-4、Sigma Aldrich、製品コード392219) および33.23グラムの硝酸ニッケル六水和物 (CAS 10277-43-7、Sigma Aldrich、コード製品203874)を含有する63.3mLの水溶液を含浸させた。乾燥およびか焼工程をPt-ZrO₂ / Rh-Re / アルミナの調製と同様に行った。

20

【 0 0 3 6 】

次いで触媒を、流れているH₂中で430 、その後430 ～1160 で還元し、30 に冷却し、空気流に曝露して表面不活性化させて、多成分触媒Ni-Ce₂O₃-La₂O₃ / Pt-ZrO₂ / Rh-Re / アルミナ試料を得た。最終触媒は、安定したアルミナに担持された (%w/w) 0.2% Rh、0.3% Re、0.8% Pt、1.0 ZrO₂、1.0 La₂O₃、6% Ni、3% Ce₂O₃の公称組成を有した。

30

【 0 0 3 7 】

【表 1】

実施例	触媒成分	触媒調製工程 (概要)
先行技術	アルミナに担持された Ni-Ce ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -Pt-ZrO ₂ -Rh-Re	1. 3つの含浸工程と1160℃での最終還元 2. アンモニア処理を必要とする

【 0 0 3 8 】

触媒水素化活性試験

この実験の目的は、触媒の金属領域を測定することにより金属の機能性を評価することである。それをシクロヘキサンの脱水素反応における活性測定によって推定した。次の条件を用いてユニットMicroactivityでシクロヘキサンの転化を行った：粒径60～270メッシュで0.1グラムの触媒質量；40～80mL / 分の間のH₂流量；10 で維持したサチュレータに水素を通してバブリングすることによってシクロヘキサン床を得た；大気圧および330～390 の間の反応温度。反応前に触媒をH₂流 (40mL / 分) で2時間、550 で前処理した。反応物および生成物を、150 で作動するPlot Al₂O₃/KClカラムを使用するガスクロマトグラフィ (HP 5890) によって分析した。式R = X Fao/W (式中、X = ベンゼンへの転化率、W = 触媒の質量 (g)、および流量Fao = シクロヘキサンのモル濃度 (mol / 秒)) によって与えられる、シクロヘキサンの全転化率としておよび脱水素反応速度として活性を表した。

40

50

【0039】

【表2】

実施例	脱水素活性率
先行技術	16.4

【0040】

触媒水蒸気改質活性試験

この実験の目的は、メタンを使用して触媒の水蒸気改質機能性を評価することである。市販の機器（AutoChem II、Micromeritics）で実験を行った。170メッシュより小さい範囲の200mgの粉碎触媒を使用して試験を行った。水素を含有するガスを40mL/分に通すことにより650の温度および大気圧で触媒を前処理し、50で水蒸気で10%飽和させた。メタンの水蒸気改質の活性測定を500、大気圧、および2.3 mol/molの水蒸気/炭素比で行った。反応器からの流出ガスをガスクロマトグラフィによって分析し、メタンの転化度（X%）によって活性を測定した。

10

【0041】

【表3】

実施例	水蒸気改質転化率（%）
先行技術	26

【0042】

結晶子サイズ測定

これは、実施例2および3において開示するように、アルミン酸マグネシウムを使用して調製した本発明による触媒が、最も高価な担体アルミナを用いる先行技術を用いて得られたニッケルより大きくない、結晶子サイズの寸法が低減されたニッケルを提供することを例証するためのものである。金属ニッケル結晶サイズを（ピーク：200）XRD回折線によって推定した。金属ニッケル粒子の小さいサイズは、コークス形成による失活をより少なくすることに寄与すると考えられる。

20

【0043】

【表4】

実施例	結晶子サイズ（nm）
先行技術	17

30

【0044】

物性

これは、本発明による高い金属BET表面積、細孔容積および細孔径を例証するためのものである。

【0045】

【表5】

実施例	表面積（m ² /g）	細孔容積（cm ³ /g）	細孔径（Å）
先行技術	45.2	0.24	106

40

注：SBET=N₂吸着による比表面積；V_p=N₂脱着による細孔容積（BJH分布）；d_m=細孔平均径（4V/Aによる）

【0046】

重質ナフサでの触媒性能評価

重質ナフサ燃料を用いてマイクロリアクターユニットで触媒性能評価を行った。重質ナフサ供給物の特性は次の通りである：

【0047】

【表 6】

燃料名	重質ナフサ		
発熱量 (BTU/lb)	19606	60°Fでの密度 (g/cc)	0.7543
硫黄	< 2 ppm	粘度 (cSt)	77°Fにて 104°Fにて
	PIONA (容量%)	SIMIDIS (°F)	
芳香族	8.317	IBP	188
ナフタレン	38.163	05%	194
酸素化物	0.000	10%	201
パラフィン	8.000	20%	220
i-パラフィン	41.503	30%	235
オレフィン	3.025	40%	246
未確定	0.992	50%	257
回収%	100	60%	273
残分%	0	70%	285
		80%	295
		90%	314
		95%	324
		FBP	340

10

20

【0048】

触媒評価を固定床流通反応器システムで行った。この反応システムは、ガスおよび液体供給セクション、予備加熱セクション、反応器セクションおよび生成物収集セクションから構成された。マスフロー制御装置を通してガスを供給し、精密HPLCポンプによって液体供給物をポンプ輸送した。反応管は、直径が17.5mmであり、Haynes 230合金製であった。温度制御装置により温度がモニターされ、かつ制御される3ゾーン式電気炉によって反応器システムを加熱した。熱電対を反応器内部の温度を測定するために配置した。水および重質ナフサを、予備加熱器の中で気化し、反応器に入れる前に静的ミキサー中で空気と混合した。生成物収集セクションは、圧力制御弁、気体-液体セパレータ、液面制御装置および生成物タンクから構成された。6mLの触媒を投入し、不活性化ケイ素の層間で、反応管の中央に配置した。炭化ケイ素層の上部はまた、予備加熱ゾーンとしての役割も果たした。

30

【0049】

供給混合物を予備加熱ゾーンにおいて350 に加熱した。反応器を20L/時の窒素流下で410 の出発温度に加熱した。水を予備加熱装置にポンプ輸送して気化させ、水蒸気を2.1の水蒸気対炭化水素供給物(H₂O/C)モル比に対応する流量で送った。炭化水素供給物を0.5のO₂/C比でポンプ輸送した。全ガス時空間速度(GHSV)は、約45000hr⁻¹であった。反応器温度を、外部加熱なしで数秒のうちに約800~820 に上昇させた。ガス試料を収集し、一方はTCDを装備しており、他方はFIDを装備している二台のクロマトグラフで分析した。この実験を60時間超行った。図1に示すグラフおよび表1は、全結果を示す。

40

【0050】

【表7】

表1

実施例1 実行ID	先行技術実験結果					
	1	2	3	4	5	6
運転時間、時間 条件	7.0	19.0	30.9	41.2	51.6	64.1
GHSV、h ⁻¹	45941	46096	46527	47052	48054	46767
酸素/炭素比	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水蒸気/炭素比	2.3	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
定常状態反応温度、℃	800	800	800	800	805	803
結果						
HC転化率、%	100	100	100	100	100	100
H ₂ O転化率、%	27.9	27.5	26.5	26.0	24.4	24.2
H ₂ /(CO+CO ₂)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
生成物組成 (L/時)						
H ₂	108.1	105.9	106.8	101.8	103.0	99.1
CO	27.2	27.1	28.9	28.5	28.4	28.9
CO ₂	35.2	33.8	33.0	31.3	32.9	30.8
CH ₄	1.3	1.1	1.2	1.1	0.9	1.1
N ₂	111	109	113	114	121	110
乾燥ガス (N ₂ 不含) (モル%)						
H ₂	62.9	63.1	62.9	62.6	62.3	62.0
CO	15.8	16.1	17.0	17.5	17.2	18.1
CO ₂	20.5	20.1	19.4	19.2	19.9	19.3
CH ₄	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7
生成ガス (モル%)						
H ₂	38.2	38.3	37.7	36.8	36.0	36.7
CO	9.6	9.8	10.2	10.3	9.9	10.7
CO ₂	12.5	12.2	11.7	11.3	11.5	11.4
CH ₄	0.5	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
N ₂	39.3	39.3	40.0	41.2	42.3	40.8

10

20

30

【0051】

実施例2 (7成分触媒Aでの本発明)

触媒調製方法:

この実施例は、本発明によるものであり、アルミン酸マグネシウムを担体として使用する7成分触媒の調製を説明する。アルミン酸マグネシウムは、4時間の空气中、1050 で市販のハイドロタルサイト (SudChemie、製品コードT-2701 1/16インチ、アルミナバランスに30% w/wのMgOを有する) のか焼によって調製した。この担体は、67.6m²/gの表面積、N₂吸着により0.35cm³/gおよび水吸着により0.9cm³/gの細孔容積、ならびにアルミン酸マグネシウムに特有の標準X線回折を有した。最終還元工程を1160 の代わりに730で行ったことを除き、実施例1と同一の方法で触媒を調製した。最終触媒は、アルミン酸マグネシウムに担持された (%w/w) 0.2% Rh、0.3% Re、0.8% Pt、1.0 ZrO₂、1.0% La₂O₃、6% Ni、3% Ce₂O₃の公称組成を有した。

40

【0052】

【表 8】

実施例	触媒成分	触媒調製工程（概要）
A	アルミン酸マグネシウムに担持された Ni-Ce ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -Pt-ZrO ₂ -Rh-Re	1. 3つの含浸工程と730℃での最終還元 2. アンモニア処理を必要とする

【0053】

触媒水素化活性試験

この実験の目的は、触媒の金属領域を測定することにより金属の機能性を評価することである。それをシクロヘキサンの脱水素反応における活性測定によって推定した。次の条件を用いてユニットMicroactivityでシクロヘキサンの転化を行った：粒径60～270メッシュで0.1グラムの触媒質量；40～80mL/分間のH₂流量；10 で維持したサチュレータ経由で供給されるシクロヘキサン；大気圧および330～390 の間の反応温度。反応前に触媒をH₂流（40mL/分）で2時間、550 で前処理した。反応物および生成物を、150 で作動するPlot Al₂O₃/KClカラムを使用するガスクロマトグラフィ（HP 5890）によって分析した。式 $R = X \cdot F_{ao} / W$ （式中、 X = ベンゼンへの転化率、 W = 触媒の質量（g）、および流量 F_{ao} = シクロヘキサンのモル濃度（mol/秒））によって与えられる、シクロヘキサンの全転化率としておよび脱水素反応速度として活性を表した。

10

【0054】

【表 9】

実施例	脱水素活性率
A	31

20

【0055】

触媒水蒸気改質活性試験

この実験の目的は、メタンを使用して触媒の水蒸気改質機能性を評価することである。市販の機器（AutoChem II、Micromeritics）で実験を行った。170メッシュより小さい範囲の200mgの粉碎触媒を使用して試験を行った。水素を含有するガスを40mL/分で通すことにより650 の温度および大気圧で触媒を前処理し、50 で水蒸気で10%飽和させた。メタンの水蒸気改質の活性測定を500、大気圧、および2.3 mol/molの水蒸気/炭素比で行った。反応器からの流出ガスをガスクロマトグラフィによって分析し、メタンの転化度（X%）によって活性を測定した。

30

【0056】

【表 10】

実施例	水蒸気改質転化率 (%)
A	31

【0057】

結晶子サイズ測定

これは、アルミン酸マグネシウムを使用して調製した本発明による触媒が、最も高価な担体アルミナを用いる先行技術を用いて得られたニッケルより大きくない、結晶子サイズの寸法が低減されたニッケルを提供することを例証するためのものである。金属ニッケル結晶サイズを（ピーク：200）DRX回折線によって推定した。金属ニッケルの粒子の小さいサイズは、コークス形成による失活をより少なくすることに寄与すると考えられる。

40

【0058】

【表 11】

実施例	結晶子サイズ (nm)
A	16

【0059】

物性

50

これは、本発明による高い金属BET表面積、細孔容積および細孔径を例証するためのものである。

【0060】

【表12】

実施例	表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	細孔径 (Å)
A	66.7	0.28	169

注：Sbet = N₂吸着による比表面積；V_p = N₂脱着による細孔容積 (BJH分布)；dm = 細孔平均径 (4V/Aによる)

【0061】

重質ナフサでの触媒性能評価

重質ナフサ燃料を用いてマイクロリアクターユニットで触媒評価を試験した。重質ナフサ供給物特性は次の通りである：

【0062】

【表13】

燃料名	重質ナフサ		
	発熱量 (BTU/lb)	19606	60°Fでの密度 (g/cc)
硫黄	< 2 ppm	粘度 (cSt)	77°Fにて 104°Fにて
	PIONA (容量%)	SIMIDIS (°F)	
芳香族	8.317	IBP	188
ナフタレン	38.163	05%	194
酸素化物	0.000	10%	201
パラフィン	8.000	20%	220
i-パラフィン	41.503	30%	235
オレフィン	3.025	40%	246
未確定	0.992	50%	257
回収%	100	60%	273
残分%	0	70%	285
		80%	295
		90%	314
		95%	324
		FBP	340

【0063】

触媒評価を固定床流通反応器システムで行った。この反応システムは、ガスおよび液体供給セクション、予備加熱セクション、反応器セクションおよび生成物収集セクションから構成された。マスフロー生業装置を通してガスを供給し、精密HPLCポンプによって液体供給物をポンプ輸送した。反応管は、直径が17.5mmであり、Haynes 230合金製であった。温度制御装置により温度がモニターされ、かつ制御される3ゾーン式電気炉によって反応器システムを加熱した。熱電対を反応器内部の温度を測定するために配置した。水および重質ナフサを、予備加熱器の中で気化し、反応器に入れる前に静的ミキサー中で空気と混合した。生成物収集セクションは、圧力制御弁、気体 - 液体セパレータ、液面制御装置および生成物タンクから構成された。6mLの触媒を投入し、不活性炭化ケイ素の層間で、反応管の中央に配置した。炭化ケイ素層の上部はまた、予備加熱ゾーンとしての役割も果たした。供給混合物を予備加熱ゾーンにおいて350 に加熱した。反応器を20L/時の窒素流下で410 の出発温度に加熱した。水を予備加熱装置にポンプ輸送して気化させ、水蒸気を2.1の水蒸気対炭化水素供給物 (H₂O/C) モル比に対応する流量で送った。炭化水素供給

10

20

30

40

50

物を0.5のO₂/C比でポンプ輸送した。全ガス時空間速度（GHSV）は、約45000hr⁻¹であった。反応器温度を、外部加熱なしで数秒のうちに約800～820 に上昇させた。ガス試料を収集し、一方はTCDを装備しており、他方はFIDを装備している二台のクロマトグラフで分析した。この実験を60時間超行った。図2に示すグラフおよび表2は、全結果を示す。

【0064】

【表14】

表2

実施例2 実行ID	触媒A実験結果		
	1	2	3
運転時間、時間	22.0	46.7	76.1
<u>条件</u>			
GHSV、h-1	43539	43504	43606
酸素／炭素比	0.5	0.5	0.5
水蒸気／炭素比	2.2	2.2	2.2
定常状態反応温度、℃	800	800	800
<u>結果</u>			
HC転化率、%	100	100	100
H ₂ O転化率、%	29.7	29.7	30.2
H ₂ /(CO+CO ₂)	1.6	1.6	1.6
<u>生成物組成 (L/時)</u>			
H ₂	112.3	106.1	105.5
CO	28.2	28.2	28.6
CO ₂	40.1	37.3	36.8
CH ₄	1.5	1.5	1.8
N ₂	144.9	136.7	136
<u>乾燥ガス (N₂不含) (モル%)</u>			
H ₂	61.7	61.3	61.1
CO	15.5	16.3	16.6
CO ₂	22.0	21.6	21.3
CH ₄	0.8	0.9	1.0
<u>生成ガス (モル%)</u>			
H ₂	34.3	34.2	34.2
CO	9.4	10.0	10.2
CO ₂	12.3	12.0	11.9
CH ₄	0.5	0.5	0.6
N ₂	44.3	44.1	44.1

実施例3（4成分触媒Bでの本発明）

触媒調製方法：

【0065】

本発明によるこの実施例は、Kで活性を高めたアルミン酸マグネシウムを担体として使用する、4成分を有する多成分触媒の調製を説明する。アルミン酸マグネシウム担体は次のように調製した：200グラムの市販のハイドロタルサイト（SudChemie、製品コードT-2701 1/16インチ、アルミナバランスに30% w/wのMgOを有する）に、7.37グラムの水酸化カリウムを含有する180mLの水溶液を含浸させた。その材料を一晩100 で乾燥させ、その後、空气中で4時間、1050 でか焼した。この担体は、85.7m²/gの表面積および0.70cm³/gの細孔容積を有した。調製した174グラムの担体に、0.70グラムの塩化テトラアミン白金（I）一水和物（CAS 13933-33-0 Alfa Aesar 製品コード10836）、5.14グラムの硝酸ランタン六水和物（CAS 10277-43-7 Alfa Aesar、製品コード44346）、15.36グラムの硝酸セリ

10

20

30

40

50

ウム (III) (CAS 10294-41-4、Sigma Aldrich、製品コード392219) および57.51グラムの硝酸ニッケル六水和物 (CAS 10277-43-7、Sigma Aldrich、コード製品203874) を含有する140mLの水溶液を含浸させた。触媒を周囲温度から120 °Cまで1 / 分の割合で、そしてその後、120 °Cから350 °Cまでの間は1.4 / 分の割合で乾燥させた。次いで触媒を、流れているH₂中で730 °Cで還元し、30 °Cに冷却し、空気流に曝露して表面不活性化させて、Pt-Ni-Ce₂O₃-La₂O₃/K-アルミン酸マグネシウム触媒を得た。最終触媒は、アルミン酸マグネシウムに担持された (%w/w) 1.0% Pt、1.0% La₂O₃、6% Ni、3% Ce₂O₃、2.7% K₂Oの公称組成を有した。

【0066】

【表15】

10

実施例	触媒成分	触媒調製工程 (概要)
B	Kによって活性を高めたアルミン酸マグネシウムに担持されたPt-Ni-La ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃	1. 1つの含浸工程と730°Cでの最終還元 2. アンモニア処理なし 3. 助触媒 (例えばK) を添加する

【0067】

触媒水素化活性試験

この実験の目的は、触媒の金属領域を測定することにより金属の機能性を評価することである。それをシクロヘキサンの脱水素反応における活性測定によって推定した。次の条件を用いてユニットMicroactivityでシクロヘキサンの転化を行った：粒径60~270メッシュで0.1グラムの触媒質量；40~80mL / 分の間のH₂流量；10 °Cで維持したサチュレータ経由で供給されるシクロヘキサン；大気圧および330 °C~390 °Cの間の反応温度。反応前に触媒をH₂流 (40mL / 分) で2時間、550 °Cで前処理した。反応物および生成物を、150 °Cで作動するPlot Al₂O₃/KClカラムを使用するガスクロマトグラフィ (HP 5890) によって分析した。式R = X Fao/W (式中、X = ベンゼンへの転化率、W = 触媒の質量 (g)、および流量Fao = シクロヘキサンのモル濃度 (mol / 秒)) によって与えられる、シクロヘキサンの全転化率としておよび脱水素反応速度として活性を表した。

20

【0068】

【表16】

実施例	脱水素活性率
B	18

30

【0069】

触媒水蒸気改質活性試験

この実験の目的は、メタンを使用して触媒の水蒸気改質機能性を評価することである。市販の機器 (AutoChem II、Micromeritics) で実験を行った。170メッシュより小さい範囲の200mgの粉碎触媒を使用して試験を行った。水素を含有するガスを40mL / 分で通すことにより650 °Cの温度および大気圧で触媒を前処理し、50 °Cで水蒸気で10%飽和させた。メタンの水蒸気改質の活性測定を500 °C、大気圧、および2.3 mol / molの水蒸気 / 炭素比で行った。反応器からの流出ガスをガスクロマトグラフィによって分析し、メタンの転化度 (X%) によって活性を測定した。

40

【0070】

【表17】

実施例	水蒸気改質転化率 (%)
A (新規発明)	36

【0071】

結晶子サイズ測定

これは、アルミン酸マグネシウムを使用して調製した本発明による触媒が、最も高価な担体アルミナを用いる先行技術を用いて得られたニッケルより大きくない、結晶子サイズ

50

の寸法が低減されたニッケルを提供することを例証するためのものである。金属ニッケル結晶サイズを（ピーク：200）DRX回折線によって推定した。金属ニッケルの粒子の小さいサイズは、コークス形成による失活をより少なくすることに寄与すると考えられる。

【0072】

【表18】

実施例	結晶子サイズ (nm)
B	14

【0073】

物性

これは、本発明による高い金属BET表面積、細孔容積および細孔径を例証するためのものである。

【0074】

【表19】

実施例	表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	細孔径 (Å)
B	77.5	0.38	170

注：Sbet = N₂吸着による比表面積；Vp = N₂脱着による細孔容積（BJH分布）；dm = 細孔平均径（4V/Aによる）

【0075】

重質ナフサでの触媒性能評価

重質ナフサ燃料を用いてマイクロリアクターユニットで触媒評価を試験した。重質ナフサ供給物特性は次の通りである：

【0076】

【表20】

燃料名	重質ナフサ		
発熱量 (BTU/lb)	19606	60°F (g/cc)での密度	0.7543
硫黄	< 2 ppm	粘度 (cSt)	77°Fにて 104°Fにて
	PIONA (容量%)	SIMIDIS (°F)	
芳香族	8.317	IBP	188
ナフタレン	38.163	05%	194
酸素化物	0.000	10%	201
パラフィン	8.000	20%	220
i-パラフィン	41.503	30%	235
オレフィン	3.025	40%	246
未確定	0.992	50%	257
回収%	100	60%	273
残分%	0	70%	285
		80%	295
		90%	314
		95%	324
		FBP	340

触媒評価を固定床流通反応器システムで行った。この反応システムは、ガスおよび液体供給セクション、予備加熱セクション、反応器セクションおよび生成物収集セクションから構成された。

【0077】

マスフロー制御装置を通してガスを供給し、精密HPLCポンプによって液体供給物をポンプ輸送した。反応管は、直径が17.5mmであり、Haynes 230合金製であった。温度制御装置

10

20

30

40

50

により温度がモニターされ、かつ制御される3ゾーン式電気炉によって反応器システムを加熱した。熱電対を反応器内部の温度を測定するために配置した。水および重質ナフサを、予備加熱器の中で気化し、反応器に入れる前に静的ミキサー中で空気と混合した。生成物収集セクションは、圧力制御弁、気体-液体セパレータ、液面制御装置および生成物タンクから構成された。6mLの触媒を投入し、不活性炭化ケイ素の層間で、反応管の中央に配置した。炭化ケイ素層の上部はまた、予備加熱ゾーンとしての役割も果たした。供給混合物を予備加熱ゾーンにおいて350 に加熱した。反応器を20L/時の窒素流下で410 の出発温度に加熱した。水を予備加熱装置にポンプ輸送して気化させ、水蒸気を2.1の水蒸気対炭化水素供給物 (H₂O/C) モル比に対応する流量で送った。炭化水素供給物を0.5のO₂/C比でポンプ輸送した。全ガス時空間速度 (GHSV) は、約45000hr⁻¹であった。反応器温度を、外部加熱なしで数秒のうちに約800~820 に上昇させた。ガス試料を収集し、一方はTCDを装備しており、他方はFIDを装備している二台のクロマトグラフで分析した。この実験を60時間超行った。図3に示すグラフおよび表3は、全結果を示す。

【 0 0 7 8 】

【表 2 1】

実施例3 実行ID	触媒B実験結果		
	1	2	3
運転時間、時間	20.1	46.3	67.3
<u>条件</u>			
GHSV、h ⁻¹	42974	42968	43047
酸素/炭素比	0.5	0.5	0.5
水蒸気/炭素比	2.2	2.1	2.1
定常状態反応温度、℃	840	830	832
<u>結果</u>			
HC転化率、%	100	99	99
H ₂ O転化率、%	21.7	21.8	21.9
H ₂ /(CO+CO ₂)	1.5	1.6	1.5
<u>製品組成 (L/時)</u>			
H ₂	91.8	91.0	90.7
CO	22.6	22.0	23.4
CO ₂	36.7	36.4	35.9
CH ₄	2.5	2.4	2.5
N ₂	140	138	141
<u>乾燥ガス (N₂不含) (モル%)</u>			
H ₂	59.8	59.9	59.5
CO	14.7	14.5	15.3
CO ₂	23.9	24.0	23.5
CH ₄	1.6	1.6	1.6
<u>製品ガス (モル%)</u>			
H ₂	31.3	31.4	30.9
CO	8.3	8.2	8.7
CO ₂	12.5	12.6	12.3
CH ₄	0.8	0.8	0.9
N ₂	47.7	47.6	48.0

【 0 0 7 9 】

先行技術の触媒の特性と本発明の触媒の特性の比較、ならびに先行技術および本発明のある特定のプロセスパラメータを下の表4に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

【 表 2 2 】

表4

実施例	触媒成分	触媒調製工程	費用	液体炭化水素転化率	結晶サイズ (nm)	表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	細孔径 (Å)	脱水素活性率	水蒸気改質転化率 (%)
先行技術	アルミナに担持されたNi-Ce ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -Pt-ZrO ₂ -Rh-Re	<ol style="list-style-type: none"> 3つの含浸工程と1160°Cでの最終還元 アンモニア処理を必要とする 	高	100%	17	45.2	0.24	106	16.4	26
A (新規発明)	アルミン酸マグネシウムに担持されたNi-Ce ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -Pt-ZrO ₂ -Rh-Re	<ol style="list-style-type: none"> 3つの含浸工程と730°Cでの最終還元 アンモニア処理を必要とする 	低	100%	16	66.7	0.28	169	31	31
B (新規発明)	Kで活性を高めたアルミン酸マグネシウムに担持されたPt-Ni-La ₂ O ₃ -Ce ₂ O ₃	<ol style="list-style-type: none"> 1つの含浸工程と730°Cでの最終還元 アンモニア処理なし 助触媒 (例えばK) を添加する Rh、Reなどの貴金属のより少ない使用 	超低	100%	14	77.5	0.38	170	18	36

10

20

30

40

50

【 図 1 】

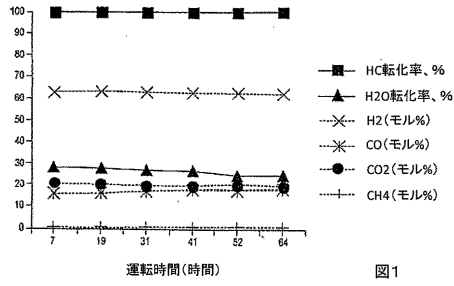


図1

【 図 3 】

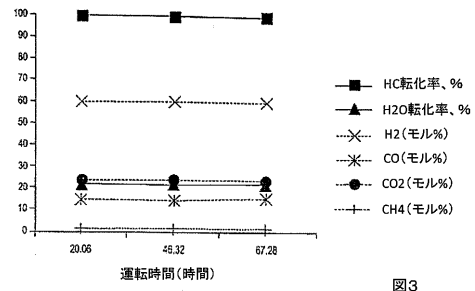


図3

【 図 2 】

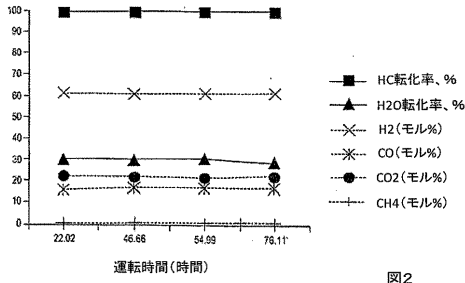


図2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J 37/18	(2006.01)		B 0 1 J 37/18	
B 0 1 J 37/08	(2006.01)		B 0 1 J 37/08	
B 0 1 J 23/89	(2006.01)		B 0 1 J 23/89	M

(73)特許権者 516010434

ペトロレオ・ブラジレイロ・ソシエダージ・アノニマ
 PETROLEO BRASILEIRO S.A.
 ブラジル21.941-915リオ・デ・ジャネイロ州リオ・デ・ジャネイロ、シダージ・ウニヴェルシターリア - クアドラ7 - イーリャ・ド・フンダン、アベニダ・オラーシオ・ジ・マセド950番

(74)代理人 100081422

弁理士 田中 光雄

(74)代理人 100101454

弁理士 山田 卓二

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100197572

弁理士 尼崎 匡

(72)発明者 ファハド・イブラヒム・アル・ムハイシ

サウジアラビア31952アルーコバール、サウジ・アラムコ、ピー・オー・ボックス31774

(72)発明者 シャキール・アフメド

サウジアラビア31261ダーラン、キング・ファハド・ユニバーシティ・オブ・ペトロリアム・アンド・ミネラルズ、ピー・オー・ボックス807

(72)発明者 ホベルト・カルロス・ボンテス・ピテンクール

ブラジル21.941-915リオ・デ・ジャネイロ州リオ・デ・ジャネイロ、シダージ・ウニヴェルシターリア - クアドラ7 - イーリャ・ド・フンダン、アベニダ・オラーシオ・ジ・マセド950番

(72)発明者 マウリ・ジョゼ・バルジニ・カルドーゾ

ブラジル21.941-915リオ・デ・ジャネイロ州リオ・デ・ジャネイロ、シダージ・ウニヴェルシターリア - クアドラ7 - イーリャ・ド・フンダン、アベニダ・オラーシオ・ジ・マセド950番

(72)発明者 ヴィヴィアン・パソス・ジ・ソウザ

ブラジル21.941-915リオ・デ・ジャネイロ州リオ・デ・ジャネイロ、シダージ・ウニヴェルシターリア - クアドラ7 - イーリャ・ド・フンダン、アベニダ・オラーシオ・ジ・マセド950番

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特表2010-514658(JP,A)

特表2007-516825(JP,A)

特開昭52-074591(JP,A)

特表2012-501844(JP,A)

M.K. SAHU, and A.S.K. SINHA, A two-step process for hydrogen production from vacuum residue, International Journal of Hydrogen Energy, 2011年 1月, Volume 36, Issue 2, Pages 1551-1559, ISSN 0360-3199

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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