

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5329403号  
(P5329403)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>CO1B 3/40 (2006.01)</b>	CO1B 3/40	
<b>C1OG 25/00 (2006.01)</b>	C1OG 25/00	
<b>C1OG 25/05 (2006.01)</b>	C1OG 25/05	
<b>C1OG 29/06 (2006.01)</b>	C1OG 29/06	
<b>C1OL 3/10 (2006.01)</b>	C1OL 3/00	
	B	
	請求項の数 20	(全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-519580 (P2009-519580)	(73) 特許権者	507276151
(86) (22) 出願日	平成19年6月29日 (2007.6.29)		ビーエーエスエフ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2009-543750 (P2009-543750A)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、0
(43) 公表日	平成21年12月10日 (2009.12.10)		7932、フローラム パーク、パーク
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/072447		アヴェニュー、100
(87) 国際公開番号	W02008/008639	(74) 代理人	100100354
(87) 国際公開日	平成20年1月17日 (2008.1.17)		弁理士 江藤 聡明
審査請求日	平成22年6月25日 (2010.6.25)	(72) 発明者	ジルー, トーマス
(31) 優先権主張番号	11/456,718		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、0
(32) 優先日	平成18年7月11日 (2006.7.11)		7940、マディソン、グリーンウッド
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ウォーターマン, アール
			アメリカ合衆国、ニュージャージー州、0
			8830、イセリン、ニミッツ プレイス
			、26
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐硫黄性触媒を使用する硫黄含有炭化水素の改質方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄含有炭化水素の改質方法であって、  
 硫黄含有炭化水素給送物に、蒸気、及び硫黄耐性貴金属及び非硫化担体を含む硫黄耐性触媒を、予め設定された期間、少なくとも300の温度で接触させて、硫黄耐性触媒が、硫黄含有炭化水素給送物に含まれる少なくとも一部の硫黄を吸着し、前記給送物を改質し、そして低硫黄改質油を収集する工程と、

硫黄耐性触媒に、酸素含有気体を接触させて、吸着された硫黄の少なくとも一部を、硫黄耐性触媒から脱離される酸化硫黄に転化する工程と、

を含み、及び

前記硫黄耐性触媒は、硫黄耐性貴金属としての白金及びロジウム、及び非硫化担体の混合物から成り、及び

前記硫黄耐性触媒は、0.1質量%以上、及び2.0質量%以下の硫黄耐性貴金属、及び8.0質量%以上、及び99.9質量%以下の非硫化担体を含むことを特徴とする硫黄含有炭化水素の改質方法。

【請求項2】

硫黄含有炭化水素給送物と硫黄耐性触媒との接触工程は、550以上で且つ900以下の温度及び1気圧以上の圧力の条件下における高温水蒸気改質を含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】

硫黄含有炭化水素給送物と硫黄耐性触媒との接触工程は、300 以上で且つ550 以下の温度及び1気圧以上の圧力の条件下における中位の温度の予備改質を含む請求項1 に記載の方法。

【請求項4】

酸素含有気体は、少なくとも5容量%の酸素を含む請求項1 に記載の方法。

【請求項5】

低硫黄改質油は、硫黄含有炭化水素の20%以下の量の硫黄化合物を含む請求項1 に記載の方法。

【請求項6】

更に、硫黄含有炭化水素給送物に硫黄耐性触媒を接触させた後で且つ硫黄耐性触媒に酸素含有気体を接触させる前に、硫黄耐性触媒に水蒸気を接触させて、可燃性気体を除去する工程を含む請求項1 に記載の方法。

10

【請求項7】

硫黄耐性触媒を、600 以下の条件下で水蒸気と接触させる請求項1 に記載の方法。

【請求項8】

硫黄含有炭化水素給送物は、炭素に対する水蒸気の割合を0.1~1.0にて含む請求項1 に記載の方法。

【請求項9】

硫黄含有炭化水素を連続的に改質する方法であって、

供給源から得られる硫黄含有炭化水素給送物を、第1のチャンパー内において第1の硫黄耐性触媒と接触させ、且つ第1の硫黄耐性触媒は、第1の硫黄耐性貴金属及び第1の非硫化担体を含んで、第1の硫黄耐性触媒は、硫黄含有炭化水素給送物に含まれる少なくとも一部の硫黄を吸着し、そして第1の低硫黄改質油を収集する工程と、

20

供給源から得られる硫黄含有炭化水素給送物と第1の硫黄耐性触媒との第1のチャンパー内における接触を終了させ、そして供給源から得られる硫黄含有炭化水素給送物を、第2のチャンパー内において第2の硫黄耐性触媒と接触させ、且つ第2の硫黄耐性触媒は、第2の硫黄耐性貴金属及び第2の非硫化担体を含んで、第2の硫黄耐性触媒は、硫黄含有炭化水素給送物に含まれる少なくとも一部の硫黄を吸着し、そして第2の低硫黄改質油を収集する工程と、

供給源から得られる硫黄含有炭化水素給送物と第1の硫黄耐性触媒との第1のチャンパー内における接触を終了させた後、第1の硫黄耐性触媒に、酸素を含む第1の気体を接触させて、吸着された硫黄の少なくとも一部を、第1の硫黄耐性触媒から脱着される酸化硫黄に転化する工程と、

30

を含み、及び

前記第1の硫黄耐性触媒及び前記第2の硫黄耐性触媒は、それぞれ、硫黄耐性貴金属としての白金及びロジウム、及び非硫化担体の混合物から成り、及び

前記第1の硫黄耐性触媒及び前記第2の硫黄耐性触媒は、それぞれ、0.1質量%以上、及び20質量%以下の硫黄耐性貴金属、及び80質量%以上、及び99.9質量%以下の非硫化担体を含む

ことを特徴とする硫黄含有炭化水素の連続改質方法。

40

【請求項10】

更に、供給源から得られる硫黄含有炭化水素給送物と第2の硫黄耐性触媒との第2のチャンパー内における接触を終了させ、そして供給源から得られる硫黄含有炭化水素給送物を、第1のチャンパー内において第1の硫黄耐性触媒と接触させて、第2の硫黄耐性触媒は、硫黄含有炭化水素給送物に含まれる少なくとも一部の硫黄を吸着し、そして低硫黄改質油を収集する工程と、

供給源から得られる硫黄含有炭化水素給送物と第2の硫黄耐性触媒との第2のチャンパー内における接触を終了させた後、第2の硫黄耐性触媒に、酸素を含む第2の気体を接触させて、吸着された硫黄の少なくとも一部を、第2の硫黄耐性触媒から脱着される酸化硫黄に転化する工程と、

50

を含む請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】

スイング反応器システムにおいて行われる請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 2】

硫黄含有炭化水素給送物は、硫黄、硫化水素、硫化カルボニル、二硫化炭素、チオフェン、メルカプタン、酸化硫黄、サルフェート、及びスルフィドからなる群から選択される少なくとも 1 種と、天然ガス、1 ~ 1 2 個の炭素原子を含むアルカン、1 ~ 1 2 個の炭素原子を含むアルケン、1 ~ 1 6 個の炭素原子を含む芳香族化合物（ナフサを含む）、LPGs、ディーゼル、ガソリン、化石燃料、ジェット燃料、及び軍用燃料からなる群から選択される少なくとも 1 種と、を含む請求項 9 に記載の方法。

10

【請求項 1 3】

酸素含有気体は、少なくとも 2 0 容量 % の酸素を含む請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 4】

酸素含有気体を、3 0 0 以上で且つ 7 0 0 以下の温度条件下で第 1 の硫黄耐性触媒と接触させる請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 5】

第 1 の低硫黄改質油及び第 2 の低硫黄改質油は、0 . 1 p p m 未満の硫黄化合物を含む請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 6】

硫黄含有炭化水素給送物は、炭素に対する水蒸気の割合を 0 . 1 ~ 1 0 にて含む請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 1 7】

第 1 の硫黄耐性触媒を含み、且つ第 1 の硫黄耐性触媒が、第 1 の硫黄耐性貴金属及び硫黄含有炭化水素に含まれる少なくとも一部の硫黄化合物を吸着可能な第 1 の非硫化担体を含む第 1 の反応器と、

第 2 の硫黄耐性触媒を含み、且つ第 2 の硫黄耐性触媒が、第 2 の硫黄耐性貴金属及び硫黄含有炭化水素に含まれる少なくとも一部の硫黄化合物を吸着可能な第 2 の非硫化担体を含む第 2 の反応器と、

各々の第 1 の反応器及び第 2 の反応器に対する硫黄含有炭化水素給送及び給送源部と、各々の第 1 の反応器及び第 2 の反応器に酸素含有気体を注入する給送及び給送源部と、  
を備え、及び

30

前記第 1 の硫黄耐性触媒及び前記第 2 の硫黄耐性触媒は、それぞれ、硫黄耐性貴金属としての白金及びロジウム、及び非硫化担体の混合物から成り、及び

前記第 1 の硫黄耐性触媒及び前記第 2 の硫黄耐性触媒は、それぞれ、0 . 1 質量 % 以上、及び 2 0 質量 % 以下の硫黄耐性貴金属、及び 8 0 質量 % 以上、及び 9 9 . 9 質量 % 以下の非硫化担体を含む

ことを特徴とするスイング反応器改質システム。

【請求項 1 8】

第 1 の非硫化担体及び第 2 の非硫化担体は、独立して、シリカ、ジルコニア、及びチタニアからなる群から選択される少なくとも 1 種を含む請求項 1 7 に記載のシステム。

40

【請求項 1 9】

非硫化担体は、 $2 5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上で且つ  $3 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下の表面積を有する請求項 1 7 に記載のシステム。

【請求項 2 0】

更に、各々の第 1 の反応器及び第 2 の反応器に水蒸気を注入する給送及び給送源部を備える請求項 1 7 に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、一般に、接触水素化脱硫又は硫黄吸着剤等のインプロセス硫黄除去を必要と

50

することのない硫黄含有炭化水素の改質方法に関する。

【背景技術】

【0002】

天然ガス（主成分が $C H_4$ ）は、少量の高級炭化水素、例えばアルカン及びアルケン（又は一般的な種類の $C 2 - C 6$  + 炭化水素）を含み、これらは、予備改質及び改質反応等の接触処理中に、コークス堆積物を形成し、そして触媒を失活させる傾向にある。

【0003】

コークスの形成は、炭化水素給送物流を利用する高温の転化処理と同時に起こる場合があり、そして炭化水素改質設備の運転効率に不利益である。例えば、改質触媒において利用可能な反応性表面積は、触媒の表面に対する望ましくないコークスの堆積によって減少され得る。処理装置におけるコークスの堆積により、熱伝導の点で非効率となり、そして望ましくない圧力降下に至る場合がある。

10

【0004】

コークスの形成に関連する課題は、水素を燃料電池に供給するために使用される改質装置に特に関心がある。なぜなら、燃料補給所及び住宅での利用等の用途では、屢々、より小型の改質装置の設計及び最小限の保全設備を要求するからである。アンモニアプラント等の工業的な環境において利用可能であり、コークスの除去に用いられる設備及び保全措置は、それ自体として、多くの燃料電池用改質装置の用途に有効に利用することができない。

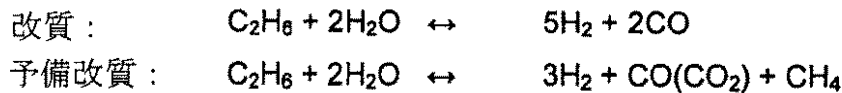
【0005】

エタンの改質又は予備改質は、高級炭化水素の代わりとして、以下の反応式：

20

【0006】

【化1】



で示される。

30

【0007】

改質は、給送物に含まれる全ての炭化水素から得られる $H_2$ 及び $CO$ の製造量を最大限にするように構成される化学プラントにおいて行われ、一方、予備改質は、 $CO$ 、 $H_2$ 及び $CH_4$ を形成する高級炭化水素コークス前駆体を主として除去するための改質と比較して、低温の条件下で主として行われる。予備改質及び改質は、両方共に種々の圧力条件下で行われ得る。

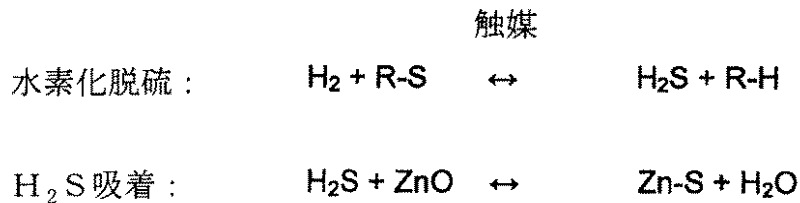
【0008】

還元されたニッケル触媒（例えば $Ni / Al_2O_3$ ）は、改質反応に使用されるのが一般的である。しかしながら、ニッケル触媒は、給送物に含まれる少量の硫黄による失活の影響を大いに受ける。失活は、活性 $Ni$ 金属部位を長期に亘って汚染する硫化ニッケル（ $NiS$ ）の形成によって引き起こされる。活性 $Ni$ 金属部位を好適に再生することができないので、失活処理は、本質的に不可逆性である。結果として、改質前に炭化水素給送物を脱硫するのが一般的に行われる。炭化水素給送物は、 $350$  を超える温度及び $300 \text{ p s i g}$ （ $\text{p s i g}$ は、 $\text{p s i}$ のゲージ圧： $1 \text{ p s i} = 703.07 \text{ k g} / \text{m}^2$ ）を上回る圧力の条件下で $Co$ 、 $Mo / Al_2O_3$ 触媒を使用する接触水素化脱硫によって脱硫される。かかる接触水素化脱硫との懸念の1つは、生成物の硫化水素（ $H_2S$ ）であり、これは、その後、下流側において以下の形態：

40

【0009】

## 【化2】



でZnOに吸着される。

10

## 【0010】

硫黄の除去に必要なことは、下流側の触媒及び設備の汚染を回避するために改質処理に関する重大な制限であるので、多量のZnO又は他の好適な吸着剤を、改質装置から上流側のプロセス流中に存在させる必要がある。かかる吸着剤は、硫化水素の吸着に対して制限された吸収力を有するので、吸着剤を屢々、交換する必要がある。硫化水素の吸着に関する吸着剤の吸収力は、供給ガスにおけるH<sub>2</sub>O、並びに温度と共に低減される。プロセス流中における吸着剤の存在は、全体的な圧力降下及び処理の複雑化の重大な一因となる。かかる処理は、極めて複雑であり、そして接触反応性水素化脱硫床の高価な再生又は処分及び硫黄飽和ZnOの交換を必要とする。

## 【0011】

20

更に、硫黄の除去は、接触改質等の石油精製処理において重要な側面であり、かかる処理は、供給原料に含まれるガソリン留分のオクタン価を増大させることによるように、直留又は分解ナフサ供給原料の改良において重要な役割を果たす。ランレングスを最大にし、そして処理効率を増大させるために、供給原料における硫黄含有量を最小限にする必要があることが一般に認識されている。

## 【0012】

改質触媒、特に白金を含む改質触媒、殆どの場合に特に白金及びルテニウムを含む改質触媒は、硫黄化合物の存在下で迅速に失活し、その結果、改質装置の供給原料における硫黄含有量を可能な低く減じる必要がある。

## 【発明の概要】

30

## 【0013】

## [発明の概要]

以下に、本発明の簡単な要約を示して、本発明の実施の形態に関する基本的な理解を提供する。かかる要約は、本発明の広範囲な概要ではない。本発明の重要な要素又は重大な要素を識別する目的でもなければ、或いは本発明の範囲を明確にする目的でもない。むしろ、かかる要約の唯一の目的は、以下に述べられる詳細な説明に対する前置きとして、本発明の観念を簡単な形で示すことである。

## 【0014】

本発明は、接触水素化脱硫又は硫黄吸着剤等のインプロセス硫黄除去を必要とすることのない硫黄含有炭化水素の効果的な改質方法を提供する。周期的な又は連続的な改質方法を用いることが可能である。

40

## 【0015】

本発明の実施の形態は、硫黄含有炭化水素に、硫黄耐性貴金属及び非硫化担体を含む硫黄耐性触媒を接触させて、硫黄耐性触媒が、硫黄含有炭化水素に含まれる少なくとも一部の硫黄を吸着し、そして低硫黄改質油を収集する工程を含む、硫黄含有炭化水素を改質するシステム及び方法に関する。周期的に、硫黄耐性触媒を、酸素含有気体と接触させて、吸着された硫黄の少なくとも一部を、硫黄耐性触媒及び特に非硫化担体から脱離及び除去される酸化硫黄に転化する。これにより得られる酸化硫黄は、その土地の排出規制に応じて、大気に排出されるか、又はアルカリ性媒体に吸着され得る。

## 【0016】

50

上述の目的及び関連する目的を達成するために、本発明は、以下に十分に記載される特徴、特に、特許請求の範囲で指摘される特徴を含む。以下の記載及び添付図面は、本発明に関する詳細な所定の具体的な実施の形態及び手段を示す。しかしながら、これらは、本発明の原理を用いても良い種々の方法を示すものの、数種類の方法を示している。本発明に関する他の目的、利点及び新規な特徴は、図面と一緒に考慮した場合、本発明に関する以下の詳細な説明から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明の一の実施形態において、硫黄含有炭化水素給送物を改質し、そして硫黄耐性触媒を脱硫するシステムの概略図を示し、

10

【図2】図2は、本発明の別の実施形態において、硫黄含有炭化水素給送物を改質し、そして硫黄耐性触媒を脱硫/再生するシステムの概略図を示し、

【図3】図3は、本発明の一の実施形態において、硫黄含有炭化水素給送物を改質し、そして硫黄耐性触媒を脱硫/再生する処理のグラフ図を示し、

【図4】図4は、本発明の実施形態に従う方法における改質油組成物のグラフ図を示し、

【図5】図5は、本発明の実施形態に従う方法における改質油組成物のグラフ図を示し、

【図6】図6は、本発明の範囲外の方法における改質油組成物のグラフ図を示し、この場合、 $Al_2O_3$ 、すなわち硫化担体を使用し、そしてかかる担体が、短期安定性のみを示し、

【図7】図7は、本発明の範囲外の方法における改質油組成物のグラフ図を示し、

20

【図8】図8は、本発明の範囲外の方法における改質油組成物のグラフ図を示し、

【図9】図9は、本発明の実施形態に従う方法における改質油組成物のグラフ図を示している。

【0018】

[発明の詳細な説明]

新規な方法及び硫黄耐性触媒を用いて行われる炭化水素流の改質は、 $ZnO$ による接触水素化脱硫又は硫黄吸着剤等のインプロセス硫黄除去の必要性を排除することによって、予備改質及び/又は改質操作全体を簡単にする。本発明の一の実施形態は、硫黄耐性改質触媒の使用法であり、かかる触媒は、硫黄化合物を吸着可能であると共に、炭化水素を改質し続ける。本発明により、活性又は選択性を実質的に損なうことなく、硫黄耐性改質触媒から硫黄を周期的に除去することが可能である。

30

【0019】

本発明は、簡素な反応器か、又は一般的に使用される旋回式反応器 (swing reactor) 中で行われ得る。旋回式反応器は、1基の改質反応器 (reactor reforming) を含むと共に、平行する反応器は、規格外の流れ (off-stream) であり、そして硫黄耐性触媒に吸着された硫黄化合物は、 $SO_2 / SO_3$ 等の酸化硫黄を遊離させる $O_2$ のパルスによって接触酸化される。酸化硫黄は、大気に排出されるか、又はアルカリ性のスクラバーに簡単に吸着されるものの、改質プロセス流に対して外部である。従って、硫黄の除去は、プロセス改質油流に対して直接的な影響はない。

【0020】

40

図1を参照すると、本発明の一の実施形態において、硫黄含有炭化水素給送物を改質し、そして硫黄耐性触媒を脱硫/再生するシステム100に関する高水準の概略図を示している。システム100は、反応器容器102に硫黄耐性触媒を含む。反応器102は、1個以上の入口、例えば3個の入口、すなわち、硫黄含有炭化水素を注入する入口104と、水蒸気を注入する入口108と、酸素含有気体を注入する入口112と、を有していても良い。反応器102は、1個以上の出口、例えば3個の出口、すなわち、改質油を収集する出口106と、可燃物種を収集する出口110と、酸化硫黄を収集する出口114と、を有していても良い。

【0021】

硫黄含有炭化水素は、入口104を通じて注入される。硫黄含有炭化水素が水蒸気と予

50

め混合されない場合、水蒸気についても、入口108を通じて注入される。好適な改質条件を確立し、そして維持し、改質油は、出口106を介して収集される。硫黄耐性改質触媒は、硫黄含有炭化水素に含まれる硫黄化合物を吸着する能力を有する。所定の時間後ではあるが、硫黄耐性触媒が硫黄で飽和された状態となり、そして活性を過度に失い始める前に、硫黄耐性触媒を反応器102において再生するのが望ましい。出口104を通過する硫黄含有炭化水素の流れを止め、必要により水蒸気を入口108により注入して、反応器102の可燃物種をパージ処理する。かかる可燃物種が存在する場合、可燃物種を出口110にて収集することが可能である。その後、酸素含有気体が、入口112を通じて注入される。酸素含有気体は、硫黄耐性触媒と結合される、吸着された硫黄化合物を接触酸化し、そしてこれを酸化硫黄に転化して、吸着された硫黄化合物を硫黄耐性改質触媒から放出させる。酸化硫黄は、出口114を通じて収集され得る。

10

## 【0022】

炭化水素の改質では、炭化水素を少なくとも1種の且つ一般的には少なくとも2種の $\text{C}_4\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、及び $\text{CO}$ に転化する工程を含む。改質され得る炭化水素の例示としては、天然ガス、約1～約12個の炭素原子を含むアルカン、特に約1～約4個の炭素原子を含むアルカン、約1～約12個の炭素原子を含むアルケン、特に約1～約4個の炭素原子を含むアルケン、約1～約16個の炭素原子を含む芳香族化合物、例えばナフサ、LPGs、例えばプロパン及びプロピレンを含むHD-5 LPG、ディーゼル、ガソリン、化石燃料、ジェット燃料、及び軍用燃料を含む。

## 【0023】

20

本発明により処理される炭化水素は、一般に硫黄化合物を介して硫黄を含む。従って、本発明により処理される炭化水素は、硫黄含有炭化水素である。硫黄化合物の例示としては、硫黄、硫化水素、硫化カルボニル、二硫化炭素、チオフェン、メルカプタン、酸化硫黄、スルフェート、及びスルフィドを含む。スルフィドは、有機ジ-スルフィド又は無機化合物、例えばカーボンモノスルフィドを含む。硫黄含有炭化水素給送物は、水を含んでいても又は含んでいなくても良い。

## 【0024】

硫黄含有炭化水素給送物は、硫黄含有炭化水素に加えて、水蒸気を含んで、改質を促進する。一の実施形態において、硫黄含有炭化水素給送物は、約1%以上で且つ約99%以下の水蒸気及び約1%以上で且つ約99%以下の硫黄含有炭化水素を含む。他の実施形態において、硫黄含有炭化水素給送物は、約10%以上で且つ約90%以下の水蒸気及び約10%以上で且つ約90%以下の硫黄含有炭化水素を含む。更に別の実施形態において、硫黄含有炭化水素給送物は、約30%以上で且つ約80%以下の水蒸気及び約20%以上で且つ約70%以下の硫黄含有炭化水素を含む。この段落において、%は、体積換算である。

30

## 【0025】

或いは、硫黄含有炭化水素給送物は、水蒸気及び硫黄含有炭化水素を、炭素に対する水蒸気の所定の割合にて含んで、改質を促進する。一の実施形態において、硫黄含有炭化水素給送物は、炭素に対する水蒸気を約0.1～約1.0の割合にて含む。他の実施形態において、硫黄含有炭化水素給送物は、炭素に対する水蒸気を約0.5～約5の割合にて含む。

40

## 【0026】

本願の明細書で使用されるような改質又は水蒸気改質なる用語は、全ての種類の改質反応を含む意図である。一般的に言えば、2つの一般に使用される改質操作は、高温の水蒸気改質及び中位の温度の予備改質である。高温の水蒸気改質は、少なくとも1種の且つ一般的には少なくとも2種の $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、及び $\text{CO}$ を製造する傾向にあり、一方、中位の温度の予備改質は、少なくとも1種の且つ一般的には少なくとも2種の $\text{C}_4\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、及び $\text{CO}$ を製造する傾向にある。高温の水蒸気改質は、硫黄含有炭化水素給送物を改質触媒と、約550以上で且つ約900以下の温度及び熱力学と整合性のある約1気圧以上の圧力の条件下で接触させる工程を含む。他の実施形態において、高温の水蒸気改質

50

は、硫黄含有炭化水素給送物を改質触媒と、約600以上で且つ約800以下の温度及び熱力学と整合性のある約1気圧以上又は約1.1気圧以上の圧力の条件下で接触させる工程を含む。

【0027】

中位の温度の予備改質は、硫黄含有炭化水素給送物を予備改質触媒と、約300以上で且つ約550以下の温度及び熱力学と整合性のある約1気圧以上の圧力の条件下で接触させる工程を含む。他の実施形態において、中位の温度の予備改質は、硫黄含有炭化水素給送物を予備改質触媒と、約400以上で且つ約500以下の温度及び熱力学と整合性のある約1気圧以上又は約1.1気圧以上の圧力の条件下で接触させる工程を含む。予備改質における硫黄含有炭化水素給送物は、少なくとも2個の炭素原子を有する炭化水素の留分を含む。

10

【0028】

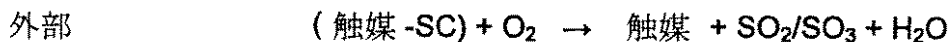
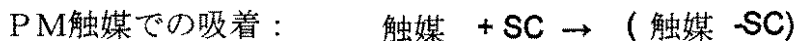
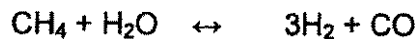
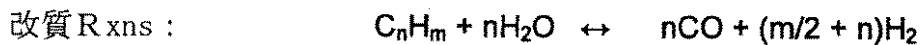
硫黄含有炭化水素給送物ガスは、硫黄化合物を吸着すると共に、活性を保持する硫黄耐性貴金属触媒において改質される。周期的に、吸着された硫黄は、短い空気パージを用いて除去され、かかる空気パージにより、吸着された硫化物を、プロセス流の外部で容易に洗浄される酸化硫黄に接触転化する。

【0029】

【化3】

触媒

20



30

PM触媒での再生

【0030】

上記の反応において、SCは硫黄化合物であり、m及びnは個々に約1～約25までの整数である。

【0031】

硫黄耐性触媒の例示は、非硫化担体に堆積される硫黄耐性貴金属を含む。硫黄耐性触媒は、硫黄含有炭化水素給送物ガス中における硫黄化合物との接触の結果、可逆的に妨げられる触媒活性を有する。非現実的な水準の触媒活性分解は、受容可能な場合がある。従って、本願で使用されるような、硫黄耐性触媒の定義は、硫黄耐性触媒を再生可能であることから、硫黄化合物を吸着することによって硫黄耐性触媒の活性が妨げられるものの、恒久的に失われない触媒である。また、本願で使用されるように、非硫化担体のキャリア又は担体 (support) の定義は、スルフェートを形成するために反応しない担体である。

40

【0032】

硫黄耐性貴金属としては、少なくとも1種のPt、Pd、Rh、及びIr等を含む。他の実施形態において、硫黄耐性貴金属としては、少なくとも2種のPt、Pd、Rh、及びIrを含む。他の触媒金属又は促進剤を更に含んでも良い。非硫化担体は、少なくとも1種のシリカ、ジルコニア、及びチタニアを含む。非硫化担体の例示としては、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>、CeO-ZrO<sub>2</sub>、LaO-ZrO<sub>2</sub>、YO-ZrO<sub>2</sub>、ゼオライト材料 (アルミノ-シリケ

50

ート)、これらの組み合わせ等が挙げられ、又は含む。硫化担体の例示は、 $Al_2(SO_4)_3$ を形成するアルミナであることから、一の実施形態において、非硫化担体は、アルミナを含まない。

**【0033】**

必要により、硫黄を吸着/脱離する能力を傷つけない限り、他の添加剤(遷移金属化合物、安定剤、バインダ、促進剤等)を硫黄耐性触媒に添加して、吸着の能力を高め、及び/又は他の特性を改善することが可能である。幾つかの添加剤は、改質中に化学吸着される表面のスルフィドの形成を促進することが可能であるが、 $O_2$ パルス中に $SO_2/SO_3$ に分解する能力を有する。

**【0034】**

硫黄耐性触媒は、改質反応を行うのに十分な量の硫黄耐性貴金属を含む。一の実施形態において、硫黄耐性触媒は、約0.1質量%以上で且つ約20質量%以下の硫黄耐性貴金属及び約80質量%以上で且つ約99.9質量%以下の非硫化担体を含む。他の実施形態において、硫黄耐性触媒は、約0.5質量%以上で且つ約10質量%以下の硫黄耐性貴金属及び約90質量%以上で且つ約99.5質量%以下の非硫化担体を含む。

**【0035】**

非硫化担体は、貴金属を分散させ、そして硫黄化合物を吸着するために比較的高い表面積を有する。一の実施形態において、非硫化担体の表面積は、約 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で且つ約 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。他の実施形態において、非硫化担体の表面積は、約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で且つ約 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。更に別の実施形態において、非硫化担体の表面積は、約 $75\text{ m}^2/\text{g}$ 以上で且つ約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

**【0036】**

硫黄耐性触媒は、硫黄耐性貴金属及び非硫化担体を接触及び/又は混合することによって作製される。例えば、硫黄耐性触媒は、非硫化担体を、白金及びロジウムを含む溶液と接触させることによって作製される。或いは、硫黄耐性触媒は、非硫化担体を、第1の硫黄耐性貴金属、例えば白金の第1の溶液と接触させ、次に又は同時に、非硫化担体を、第2の硫黄耐性貴金属、例えばロジウムの第2の溶液(及び/又は第3の硫黄耐性貴金属との第3の溶液)と接触させることによって作製されても良い。硫黄耐性貴金属の溶液は、1種以上の硫黄耐性貴金属、又は2種以上の硫黄耐性貴金属を含んでいても良い。

**【0037】**

硫黄耐性貴金属及び非硫化担体を溶液中で接触させる場合、使用される溶液の量及び非硫化担体の湿潤性に応じて、湿潤粉末又はスラリーを形成する。スラリーを、必要によりボールミルすることが可能であり、その後、適当な温度条件下で好適な時間に亘って乾燥して、硫黄耐性触媒を粉末の形で産出する。一の実施形態において、乾燥は、チャンバー、例えば炉におけるスラリーを、約30以上で且つ約125以下の温度に約10分~約30時間に亘って曝す工程を含む。他の実施形態において、乾燥は、チャンバー、例えば炉におけるスラリーを、約40以上で且つ約100以下の温度に約30分~約20時間に亘って曝す工程を含む。

**【0038】**

種々の添加剤をスラリー又は湿潤粉末に充填して、所望の形(例えば、形成される形状又はモノリス支持体における被膜)の硫黄耐性触媒の形成を促進しても良い。かかる添加剤の例示としては、バインダ、pH調節剤、乾燥剤等を含む。

**【0039】**

スラリーは、所望の形、例えば形成された形状又はモノリス支持体における被膜の硫黄耐性触媒を形成するのに適当な量の固体を含む。一の実施形態において、スラリーは、約5%以上で且つ約95%以下の固体を含む。他の実施形態において、スラリーは、約10%以上で且つ約90%以下の固体を含む。

**【0040】**

硫黄耐性触媒は、これを所望の形状に形成する前又は形成した後、或いはこれを支持体に被覆する前又は被覆した後に、高温条件下で適当な時間に亘って加熱されても良い。一

10

20

30

40

50

の実施形態において、硫黄耐性触媒は、約100 以上で且つ約850 以下の温度条件下で約10分～約50時間に亘って加熱される。他の実施形態において、硫黄耐性触媒は、約200 以上で且つ約700 以下の温度条件下で約30分～約10時間に亘って加熱される。一の実施形態において、必要により行われる加熱は、硫黄耐性触媒をか焼する工程を含むことが可能である。

#### 【0041】

硫黄耐性触媒は、任意の形状、例えば粒子状（例、ビーズ、ペレット、粉末、ロッド、四ローブ体（クアドラローブ：quadralobe））か、或いはモノリス支持体、例えばハニカム型モノリス支持体又は金属製の熱交換器に堆積されるウォッシュコート組成物であっても良い。

10

#### 【0042】

硫黄耐性触媒は、単一の触媒層、二重の触媒層又は三重の触媒層を使用し、モノリス支持体又は熱交換器に形成されても良い。他の層状化形態、例えば区域化又は等級化形態は、当業者に容易に明らかとなり、そして米国特許第6436363号に記載の形態を含み、これを参照することによって本願の内容に組み込む。硫黄耐性触媒の層を形成するために使用されるウォッシュコート組成物は、必要により他の成分と一緒に硫黄耐性貴金属が含浸された非硫化担体を含むのが一般的である。

#### 【0043】

一の実施形態において、モノリス支持体は、1つ以上のモノリス本体部を含み、モノリス本体部は、それを通じて延在する複数の微細に分割された気体流路を有する。かかるモノリス支持体は、屢々、“ハニカム”型支持体と称され、そして周知である。モノリス支持体は、耐熱性で、実質的に不活性の、硬質材料から作製されていても良く、かかる材料は、その形状及び十分な程度の機械的状態を高温、例えば約1400 の条件下で維持可能である。一般に、材料は、低い熱膨張係数、良好な耐熱衝撃性及び低い熱伝導性を示すモノリス支持体として使用するために選択される。

20

#### 【0044】

モノリス支持体の構造に関して、2種類の一般的な種類の材料が容易に入手可能である。一の一般的な種類は、1種以上の金属酸化物、例えばアルミナ、アルミナ-シリカ、アルミナ-シリカ-チタニア、ムライト、コージライト、ジルコニア、ジルコニア-セナ（cena）、ジルコニア-スピネル、ジルコニア-ムライト、シリコンカーバイド等からなるセラミックス様多孔性材料である。モノリス支持体は、種々の寸法及び形態で市販されている。モノリス支持体は、例えば、一般的な円筒の形態（断面が円形又は楕円形）で、且つこれを通して延在し、規則的な多角形の断面である複数の平行な気体流路を有するコージライト構成員を含んでいても良い。気体流路は、1インチの表面積あたり、約50～約1200本の気体流溝を形成するように寸法形成されるのが一般的である。他の実施形態において、気体流路は、1インチ（1インチ=25.4mm）の表面積あたり、約200～約600本の気体流溝を形成するように寸法形成されるのが一般的である。

30

40

#### 【0045】

モノリス支持体の構造に関して、他の一般的な種類の材料は、耐熱性で且つ耐酸化性の金属、例えばステンレススチール又は鉄-クロム合金である。モノリス支持体は、平坦な金属シート及び波形の金属シートを、一方を他方に載置して配置し、そして管型の形態に積み重ねられたシートを、かかる形態に平行な軸の周りを回転させて、複数の微細で、平行な気体流路、例えば、1インチの表面積あたり、約200～約600本の気体流溝を有する円筒形状の本体部を提供することによって、上記の材料から作製されるのが一般的で

50

ある。他の実施形態において、気体流路は、1インチの表面積あたり、約200～約600本の気体流溝を形成するように寸法形成されるのが一般的である。

【0046】

他の実施形態において、モノリス支持体は、セラミックフォーム又は金属フォームの形で存在する。フォームの形のモノリス支持体は、周知であり、例えば、米国特許第3111396号及び“A New Catalyst Support Structure For Automotive Catalytic Converters”(1997年2月)と題されたSAE Technical Paper 971032を参照し、これらの文献は、両方共に参照することによって本願の内容に組み込まれる。

【0047】

更に別の実施形態において、硫黄耐性触媒は、熱交換器の形であるモノリス支持体に対してウォッシュコート組成物として被覆される。熱交換器支持体は、自動車のラジエータに一般に用いられる種類のシェルアンドチューブ交換器、クロスフローモノリス又はフィン型交換器であっても良い。

10

【0048】

硫黄耐性触媒は、モノリス支持体の表面に直接堆積されても良い。しかしながら、金属製ハニカム又は熱交換器の場合、モノリス支持体の表面と硫黄耐性触媒層との間に挟まれる金属支持体の表面に対して、バイнда被膜を堆積させることが可能である。かかるバイнда被膜は、インチ立方(in<sup>3</sup>)のモノリス支持体に対して、約1g以下の量で存在するのが一般的であり、そして高い表面積の材料、例えばシリカを含んでいても良い。

【0049】

20

改質に関してあらかじめ決定された量の時間の後、反応チャンバー又は容器における硫黄耐性触媒は、最大量の硫黄を吸着する。これと同時に、又はこれより前に、吸着された硫黄は、硫化された硫黄耐性触媒に酸素含有気体を接触させて、少なくとも一部の吸着硫黄を、改質処理活動の外部で硫黄耐性触媒から脱離される酸化硫黄に転化することによって、別個の処理活動で硫黄耐性触媒から除去される。

【0050】

必要により、硫黄耐性触媒に硫黄含有炭化水素を接触させた後で且つ硫化された硫黄耐性触媒に酸素含有気体を接触させる前、硫化された硫黄耐性触媒を水蒸気と接触させる。すなわち、水蒸気パーズを反応チャンバー又は容器に注入して、可燃性気体を除去し、硫黄耐性触媒の再生での考え得る複雑な状態を緩和する。

30

【0051】

水蒸気パーズ処理は、硫黄化合物の実質的な脱離を回避するのに十分に低い温度条件下で行われる。一の実施形態において、水蒸気パーズ処理は、約600以下の温度条件下で行われる。他の実施形態において、水蒸気パーズ処理は、約500以下の温度条件下で行われる。更に別の実施形態において、水蒸気パーズ処理は、約400以下の温度条件下で行われる。

【0052】

水蒸気パーズ処理は、反応チャンバー又は容器から可燃性気体を除去するのに十分な時間に亘って行われる。一の実施形態において、水蒸気パーズ処理は、約0.1秒以上で且つ約20分以下の時間に亘って行われる。他の実施形態において、水蒸気パーズ処理は、約1秒以上で且つ約10分以下の時間に亘って行われる。更に別の実施形態において、水蒸気パーズ処理は、約10秒以上で且つ約5分以下の時間に亘って行われる。

40

【0053】

酸素含有気体は、少なくとも酸素を含み、そして他の成分、例えば不活性気体、水蒸気、オゾン、二酸化炭素等を含んでいても良い。不活性気体としては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、及びキセノンを含む。安価な酸素含有気体の例示は、空気である。一の実施形態において、気体は、少なくとも5体積%の酸素を含む。他の実施形態において、気体は、少なくとも10体積%の酸素を含む。更に別の実施形態において、気体は、少なくとも20体積%の酸素を含む。

【0054】

50

再生活動において、吸着された硫黄は、 $O_2$ の添加による硫黄耐性貴金属触媒を用いて酸化硫黄、例えば $SO_2$ 及び/又は $SO_3$ に接触転化される。酸化硫黄は、大気に放射されても、又はアルカリ溶液中で処理、例えば洗浄され、その後放射されても良い。硫化された触媒を再生するために、比較的短いパルスの酸素含有気体を、吸着された硫黄を含む硫黄耐性触媒と接触させる。一の実施形態において、反応チャンパー内に空気を注入して、プロセス流の外部で容易に洗浄される酸化硫黄を製造する。水蒸気単独では、約500度の条件下で硫化された硫黄耐性触媒から吸着された硫黄を除去するのに十分ではないことに留意すべきである。

【0055】

酸素含有気体は、吸着された硫黄化合物の大部分の酸化硫黄への接触転化を促進する温度条件下で、硫化された硫黄耐性触媒と接触される。一の実施形態において、酸素含有気体を、約200以上で且つ約800以下の温度条件下で、硫化された硫黄耐性触媒と接触させる。他の実施形態において、酸素含有気体を、約300以上で且つ約700以下の温度条件下で、硫化された硫黄耐性触媒と接触させる。更に別の実施形態において、酸素含有気体を、約400以上で且つ約600以下の温度条件下で、硫化された硫黄耐性触媒と接触させる。大部分は、少なくとも50質量%を意味する。

【0056】

酸素含有気体は、吸着された硫黄化合物の大部分の酸化硫黄への転化を促進するのに十分な時間に亘って、硫化された硫黄耐性触媒と接触される。時間は、種々の実施形態において、大きく変更可能であり、多くの要因、例えば酸素含有気体における酸素の量、所望の再生の水準等に応じて異なる。一の実施形態において、酸素含有気体を、硫化された硫黄耐性触媒と約1秒以上で且つ約30分以下に亘って接触させる。他の実施形態において、水蒸気パージ処理を、約10秒以上で且つ約10分以下に亘って行う。更に別の実施形態において、水蒸気パージ処理を、約20秒以上で且つ約5分以下に亘って行う。

【0057】

これにより放出される酸化硫黄は、適当な方法で廃棄される。例えば、酸化硫黄を、大気に排出し、集め、そして次の使用のために保存し、スクラバー、例えばアルカリスクラバーに吸着させる。一般的に言えば、酸化硫黄の廃棄は、改質処理の外部である。

【0058】

本発明における脱硫態様の結果として、これにより製造される改質生成物は、低硫黄改質油であり、かかる改質油は、硫黄含有炭化水素給送物と比較して、著しく少量の硫黄を含む。一の実施形態において、低硫黄改質油（少なくとも1種の且つ一般的には少なくとも2種の $CH_4$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、及び $CO$ ）は、硫黄含有炭化水素給送物中において約20%以下の量の硫黄を含む。他の実施形態において、低硫黄改質油は、硫黄含有炭化水素給送物中において約10%以下の量の硫黄を含む。更に別の実施形態において、低硫黄改質油は、硫黄含有炭化水素給送物中において約5%以下の量の硫黄を含む。

【0059】

一の実施形態において、低硫黄改質油（少なくとも1種の且つ一般的には少なくとも2種の $CH_4$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、及び $CO$ ）は、約0.1ppm未満の硫黄（又は硫黄含有化合物）を含む。他の実施形態において、低硫黄改質油は、約0.01ppm未満の硫黄を含む。更に別の実施形態において、低硫黄改質油は、約0.001ppm未満の硫黄を含む。更に別の実施形態において、これにより製造される低硫黄改質生成物は、検出可能な硫黄を含まない。

【0060】

図2を参照すると、巡回式反応器システム/運転200は、硫黄含有炭化水素給送物の改質と硫黄耐性触媒の脱硫/再生を効果的で且つ同時に行うことについて示されている。巡回式反応器システム/運転200は、硫黄耐性触媒を含む2個の容器又は反応器202及び204を有する。容器202及び204における硫黄耐性触媒は、同一であっても又は異なっても良い。

【0061】

10

20

30

40

50

硫黄含有炭化水素給送物ガスは、配管 206 を通って容器 202 に入り、改質され、そして改質油は、配管 212 を通じて収集される。硫黄含有炭化水素給送物ガス中に含まれる硫黄化合物は、触媒の失活に関する兆候を示すことなく硫黄耐性触媒に吸着される。水蒸気において予め決められた時間の後、硫黄含有炭化水素給送物ガスを、平行の容器 204 に搬送し、改質処理を継続する。任意の水蒸気パーズは、配管 208 を通って容器 202 に送られて、可燃性気体を除去する。比較的短いパルスの空気は、配管 210 を通じて、その後に容器 202 内を流れる水蒸気か、又は容器 202 内に流れる水蒸気と一緒に注入され、その結果、吸着された硫黄化合物は、硫黄耐性触媒から脱離される  $SO_2 / SO_3$  の混合物に接触転化される。酸化硫黄混合物は、配管 212 を通じて大気に排出される。

【0062】

必要により行われるパーズ処理及び容器 202 内への空気注入中に、硫黄含有炭化水素給送物ガスの改質及びこれと同時の脱硫が、容器 204 において生じる。その後、硫黄含有炭化水素給送物ガスを容器 202 内に戻すと共に、硫黄除去及び再生が、全体の巡回サイクル (swing cycle) を行う容器 204 で生じる。従って、硫黄含有炭化水素給送物を改質する場合の周期的な処理 (図 3) 又は連続処理 (図 2) を行うことが可能である。

【0063】

図 3 は、改質及び再生の処理活動の順番に関する一の実施形態を示している。水蒸気を、反応器に連続的に注入し、そして硫黄耐性触媒と接触させることが可能であると共に、無価値の硫黄含有炭化水素給送物、及び酸素含有気体か、又は不活性気体を、硫黄耐性触媒と更に接触させる。これに関して、必要によりパーズ処理が、水蒸気の配管を通過する流れの他に、他の気体の反応器への注入を止めることによって行われる。図 3 の処理活動を使用して、以下に議論されるように、図 4 ~ 7 のデータを生成する。

【0064】

以下の実施例により、本発明を説明する。以下の実施例、その他に明細書及び特許請求の範囲で特に示さない限り、全ての部及び百分率は、質量換算であり、全ての温度は、摂氏温度であり、そして圧力は、大気圧又はほぼ大気圧である。

【0065】

Magnesium Electron社製 (フレミントン、ニュージャージー州) のシリカ - ジルコニア担体か、又はガンマアルミナを、水溶液中における白金及びロジウムのニトレート塩と混合して、担体に、白金及びロジウムを含浸させた。混合物を約 100 で乾燥し、そして約 500 の空気中でか焼した。

【0066】

図 4 は、1 日目における、メタン及び高級炭化水素を含む硫黄含有天然ガスの改質を示している。y 軸は、改質油生成物のモル%を示している。組成物は、乾燥気体である。図 4 は、大気圧条件下で本発明の硫黄耐性触媒 ( $Pt, Rh / SO_2 / ZrO_2$ ) 触媒及び関連する方法を利用し、500 における、メタン、エタン、及び高級炭化水素を含む硫黄含有パイプライン天然ガスの改質を示している。データを生成するために使用される処理活動は、図 3 に示されている。

【0067】

図 5 は、実施例 3 の触媒を使用し、6 日目におけるメタン及び高級炭化水素を含む硫黄含有天然ガスの改質を示している。y 軸は、改質油生成物のモル%を示している。組成物は、乾燥気体である。90%を超えるメタンを含むパイプライン天然ガスは、釣り合いとして、高級炭化水素、特にエタンを含み且つ 0.5 ~ 2.5 ppm まで変化する硫黄含有量を有し、これを、500 の入口温度及び大気圧の条件下で水蒸気 (水蒸気 / 炭素 = 1.4) と混合した。

【0068】

エタンの転化を、全ての高級炭化水素の代わりとして示している。なぜなら、メタン以外に水蒸気改質が最も困難だからである。図 4 における全体の改質処理中、エタンを完全に転化し、これにより製造される水素は本質的に一定であり、そしてメタンは、おそらく、硫黄の吸着及び可能性として一部のメタン生成に起因するメタンの転化率の着実な減少

10

20

30

40

50

を示す僅かな増大を示す。O<sub>2</sub>パージの後、これにより生成されるH<sub>2</sub>で測定される活性は、その一定値に戻り、これは可逆性を示す。本発明に記載される改質処理を5日間に亘って継続可能である場合(図5)、H<sub>2</sub>の生成は、硫黄耐性触媒の安定性及びかかる処理の有効性を高く実証することになる。

#### 【0069】

これらの実験は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の硫化担体に堆積される以外、同一の貴金属と対照的である。図6において、図3の改質処理を、1日目にPt、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に適用する。y軸は、改質油生成物のモル%を示している。組成物は、乾燥気体である。図6は、硫化担体を用いた以外、図4と同一の運転条件を示している。硫化担体を使用する場合、当初の触媒の性能は、良好である。しかしながら、図3に示される処理を5日間に亘って繰り返した後、図7に示されるように、H<sub>2</sub>の濃度は、各周期の後に低減し続けると共に、気相CH<sub>4</sub>の増大は、メタンの水蒸気改質の活性を損なうことを示している。理論に拘泥されないのと共に、O<sub>2</sub>パージは、酸化硫黄の形成の原因となり、細孔閉鎖及びその後の触媒の失活に至るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と不可逆的に反応することが考えられる。

10

#### 【0070】

図7において、図3の改質処理を、6日目にPt、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に適用する。y軸は、改質油生成物のモル%を示している。組成物は、乾燥気体である。図7は、硫化の影響を受けやすい担体を用いて調製される触媒を、活性の完全な損失まで連続的に作動させた場合(H<sub>2</sub>の産出)、O<sub>2</sub>パルス工程は、これにより形成される全てのスルフェートAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を除去しないことから、触媒の完全な再生において全く効果的ではない。これは、図4及び5に示されるように完全に再生され得る非硫化担体に堆積される同一の貴金属成分と対照的である。

20

#### 【0071】

図8は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるPt、Rhの水蒸気改質活性において硫黄含有燃料に連続的に曝す効果を実証している。図9は、SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>におけるPt、Rhの水蒸気改質活性において硫黄含有燃料に連続的に曝す効果を実証している。

#### 【0072】

図3の処理が進行されない場合で且つ硫黄の存在下で天然ガスの水蒸気改質が一定の燃料/水蒸気の流れ下で行われる場合、結果は、メタン濃度の増大、エタン濃度の増大、そして水素濃度の減少によって実証されるように活性の単調な減少を示している。図8のデータは、かかる水蒸気改質条件下で安定なスルフェート種を形成することが可能である支持体であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるPt、Rhを用いSCR=1.6で集められた。同様のプロットが、本発明の硫黄耐性触媒、例えばPt、Rh/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>(図9)に関して得られたものの、活性の水準は、著しく長く保持されていた。触媒の硫黄吸収性は、活性の消滅時間以下で吸着される硫黄の量から評価され得る。

30

#### 【0073】

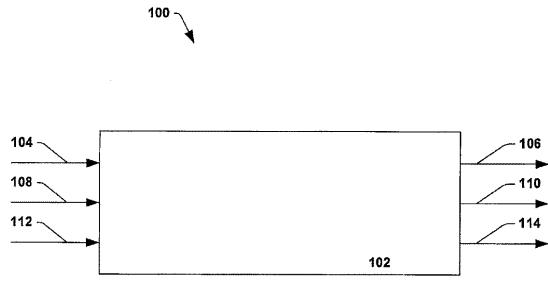
所定の特徴に対する図面又は数値範囲に関して、図面又は一の範囲から得られるパラメータは、同一の特徴に関する別の図面又は異なる範囲から得られるパラメータと組み合わせられて、数値範囲を生成することが可能である。

#### 【0074】

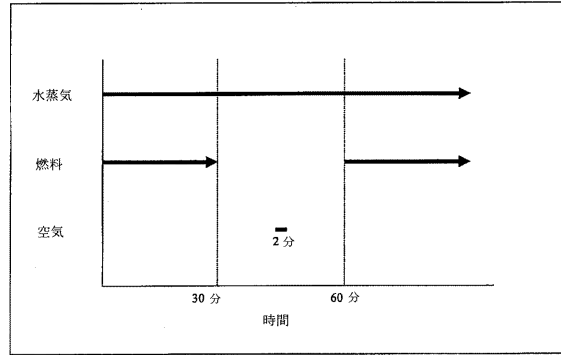
本発明が所定の実施形態に関して説明されたものの、その種々の変更は、明細書を読んだ時に当業者に明らかとなるであろうことを理解すべきである。従って、本願の明細書に開示される発明は、添付の特許請求の範囲内に在る時にかかる変更及びことを理解すべきである。

40

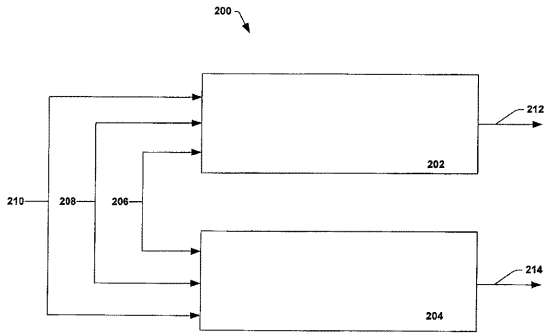
【図1】



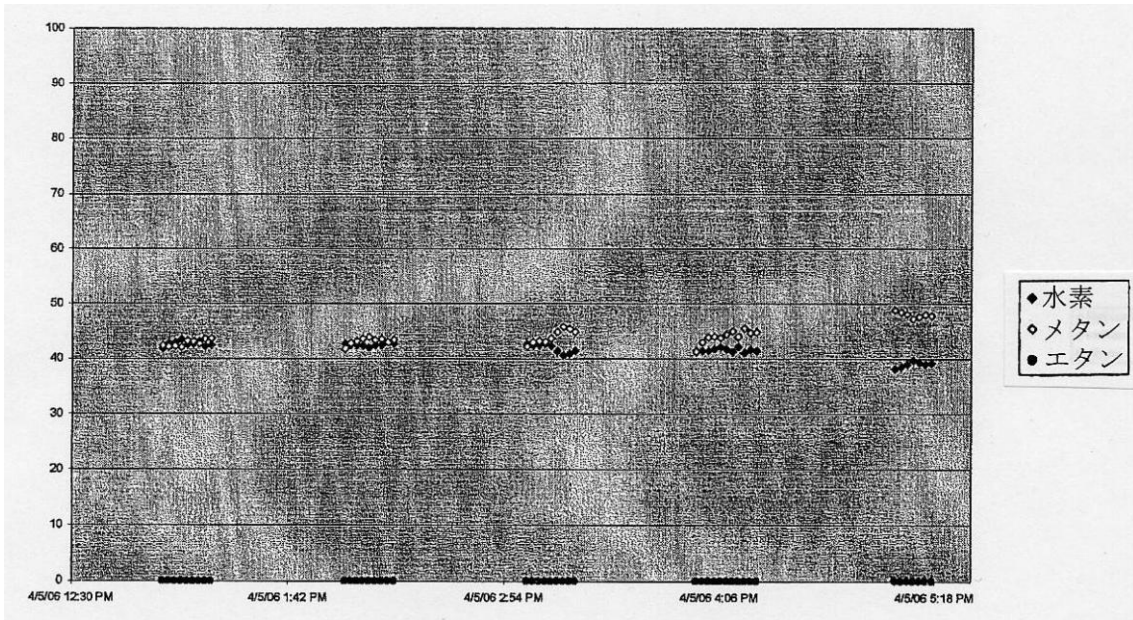
【図3】



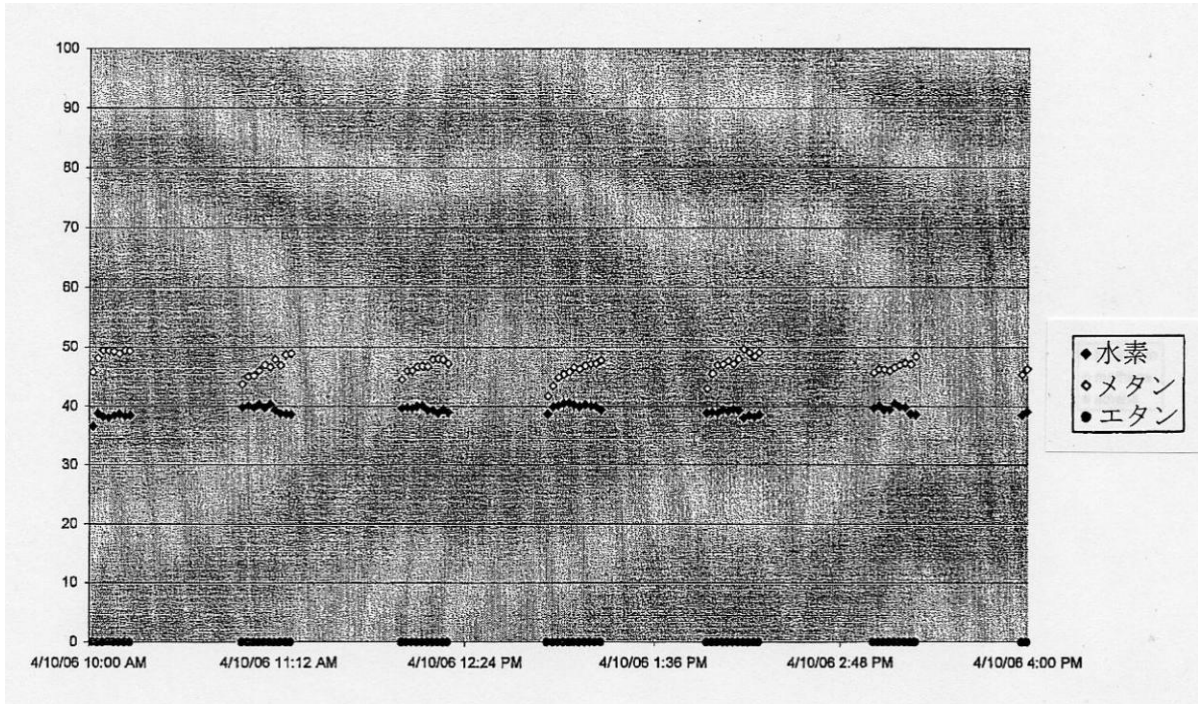
【図2】



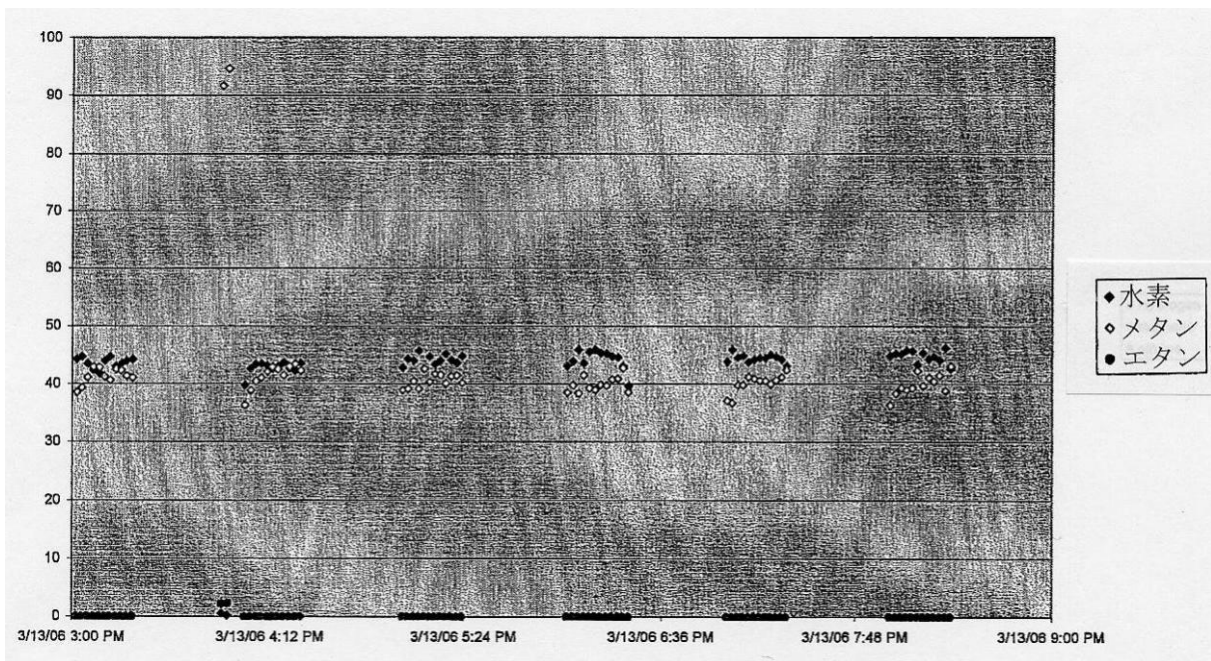
【図4】



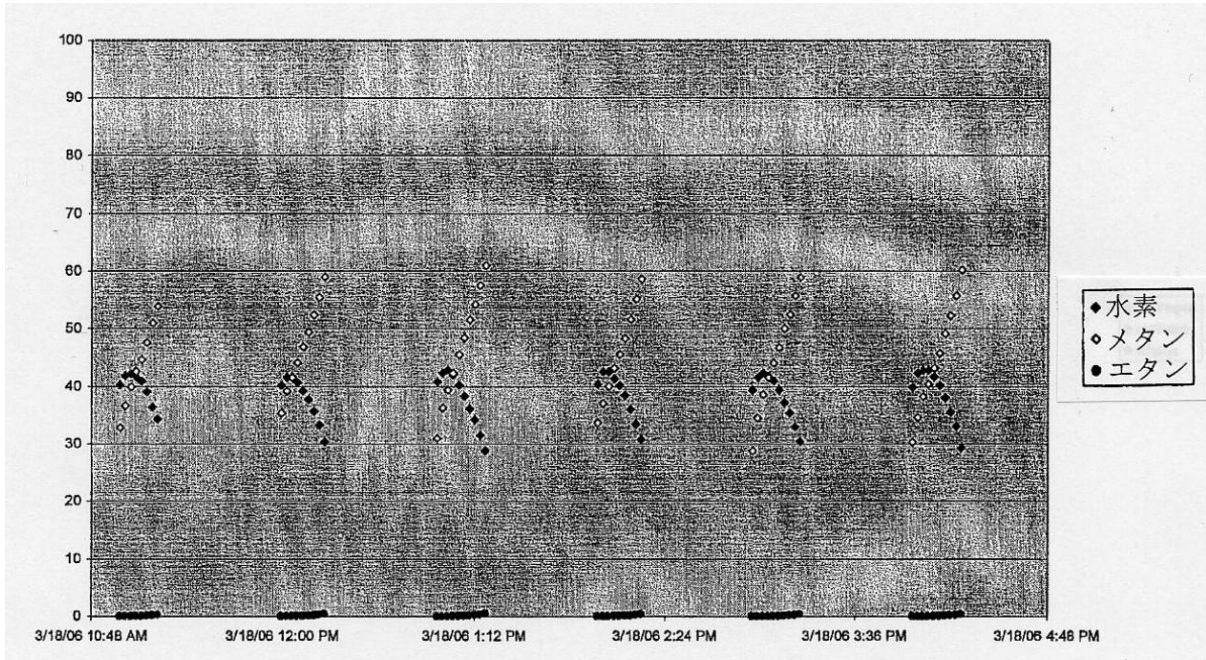
【 図 5 】



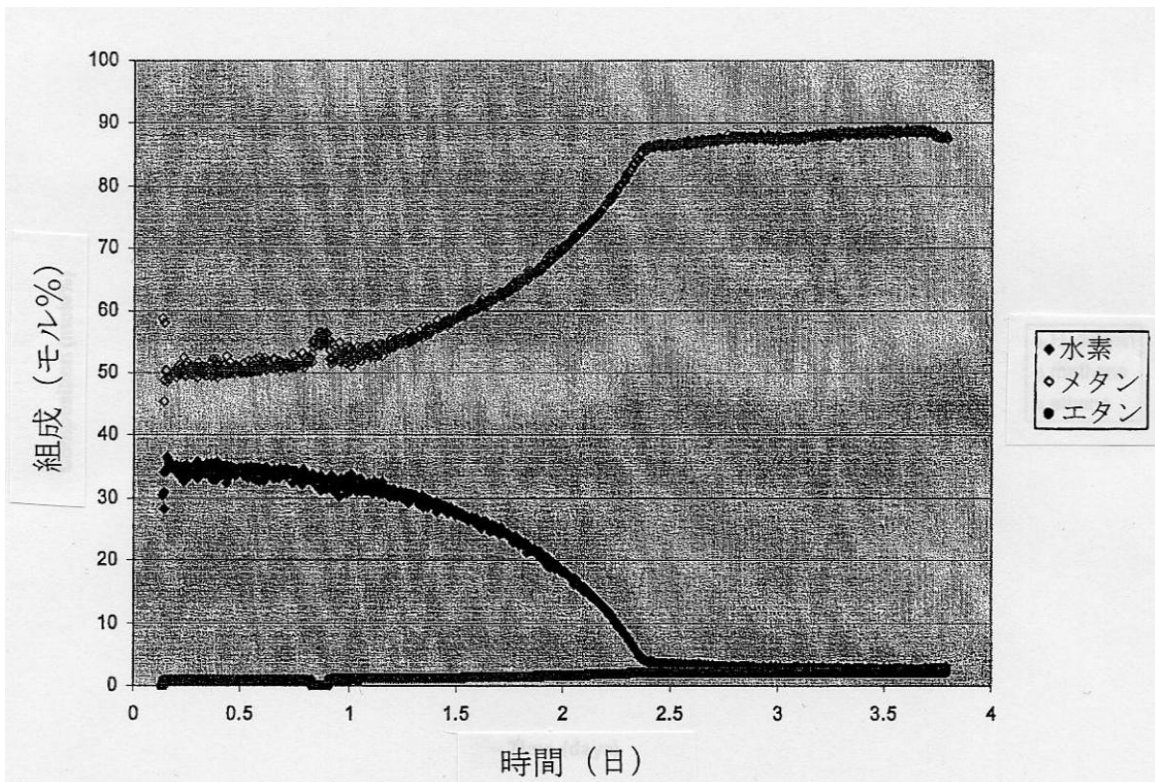
【 図 6 】



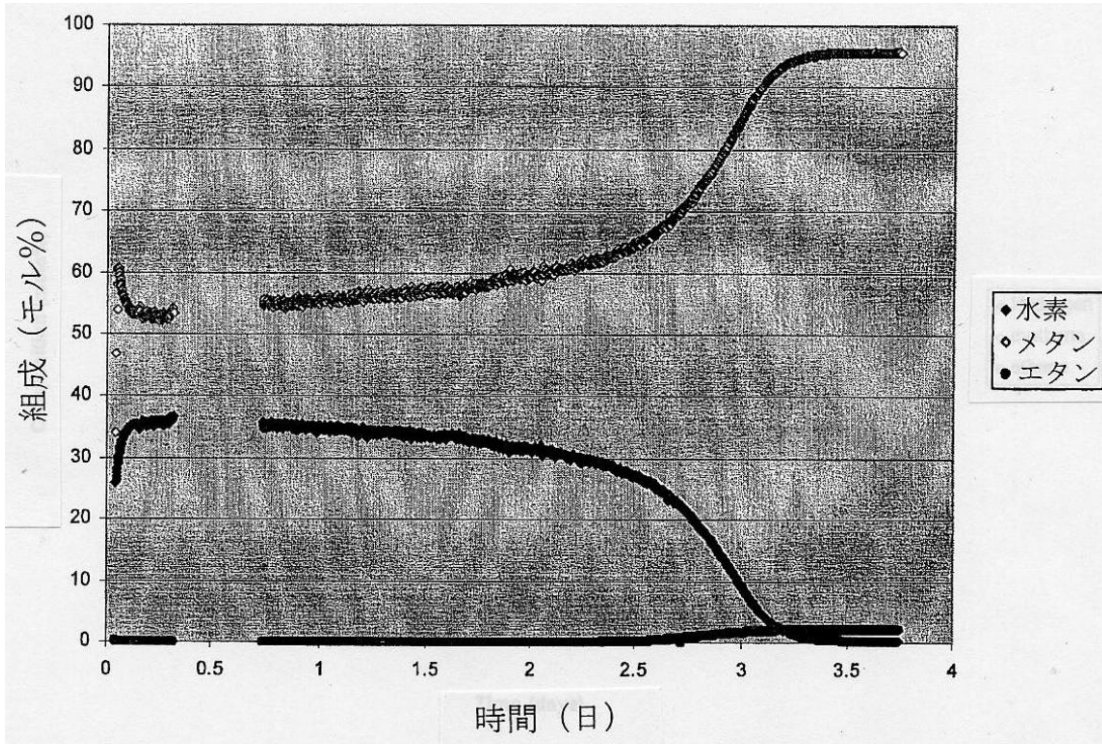
【 図 7 】



【 図 8 】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 0 1 J 23/46 (2006.01) B 0 1 J 23/46 3 1 1 Z

(72)発明者 ファロート, ロバート, ジョージフ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08540、プリンストン、ラベンダー ドライブ、7

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 米国特許第03000814 (US, A)  
国際公開第2004/004892 (WO, A1)  
国際公開第2006/052997 (WO, A1)  
特開昭48-086904 (JP, A)  
特開平01-236297 (JP, A)  
特開2002-104807 (JP, A)  
特表2003-502477 (JP, A)  
英国特許第01080129 (GB, B)  
国際公開第2007/017581 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 1 B 3 / 0 0 - 6 / 3 4  
B 0 1 J 2 3 / 4 6  
C 1 0 G 2 5 / 0 0  
C 1 0 G 2 5 / 0 5  
C 1 0 G 2 9 / 0 6  
C 1 0 L 3 / 1 0