

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4988552号  
(P4988552)

(45) 発行日 平成24年8月1日 (2012. 8. 1)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>B O 1 J 23/58</b> (2006. 01)	B O 1 J 23/58	M
<b>B O 1 J 32/00</b> (2006. 01)	B O 1 J 32/00	
<b>B O 1 J 37/08</b> (2006. 01)	B O 1 J 37/08	
<b>C O 1 B 3/40</b> (2006. 01)	C O 1 B 3/40	
<b>H O 1 M 8/06</b> (2006. 01)	H O 1 M 8/06	G

請求項の数 36 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-508378 (P2007-508378)	(73) 特許権者	591036572
(86) (22) 出願日	平成17年4月1日 (2005. 4. 1)		レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
(65) 公表番号	特表2007-532305 (P2007-532305A)		ブール・レテュード・エ・レクスプロワタ
(43) 公表日	平成19年11月15日 (2007. 11. 15)		シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/011037		ード
(87) 国際公開番号	W02005/105664		フランス国、75007 パリ、カイ・ド
(87) 国際公開日	平成17年11月10日 (2005. 11. 10)		ルセイ 75
審査請求日	平成20年3月26日 (2008. 3. 26)	(73) 特許権者	506347355
(31) 優先権主張番号	10/825, 150		スードーケミー、インコーポレイテッド
(32) 優先日	平成16年4月16日 (2004. 4. 16)		アメリカ合衆国、ケンタッキー州 402
(33) 優先権主張国	米国 (US)		10、ルイスビル、ウェスト・ヒル・スト
			リート 1600
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の蒸気改質によって水素を生成するための触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ土類金属ヘキサアルミネート担体を 95 vol % またはそれ以上含む担持触媒であって、前記触媒担体は、 $6\text{ m}^2/\text{g}$  またはそれ以上の表面積と、前記触媒担体上に堆積した Ir、Pd および Pt からなる群より選択される 1 種以上の活性金属とを有し、前記担持触媒は炭化水素の蒸気改質による水素の製造のために使用される触媒。

【請求項 2】

アルカリ土類金属ヘキサアルミネートを 98 vol % またはそれ以上含んだ請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】

$12\text{ m}^2/\text{g}$  またはそれ以上の表面積を有した請求項 1 記載の触媒。

【請求項 4】

$18\text{ m}^2/\text{g}$  またはそれ以上の表面積を有した請求項 1 記載の触媒。

【請求項 5】

前記アルカリ土類金属ヘキサアルミネートは、Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる少なくとも 1 つのアルカリ土類金属を含んだ請求項 1 記載の触媒。

【請求項 6】

前記アルカリ土類金属ヘキサアルミネートは、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  を含んだ請求項 1 記載の触媒。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の触媒用の触媒担体を製造する方法であって、  
 少なくとも 1 つの前駆体酸化物を、0.20 atm またはそれ以下の  $O_2$  分圧を有し、  
 $H_2$ 、 $H_2O$  および不活性ガスからなる群より選択される少なくとも 1 つを少なくとも 5  
 0 vol % 含んだ雰囲気中で加熱すること  
 を含んだ方法。

【請求項 8】

前記不活性ガスは、He、Ne、Ar、Kr、Xe および  $N_2$  からなる群より選択され  
 る請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記雰囲気は、 $N_2$  を少なくとも 50 vol % 含んだ請求項 7 記載の方法。

10

【請求項 10】

前記加熱を、1 atm の全圧で行う請求項 7 記載の方法。

【請求項 11】

前記加熱を、1 atm 未満の全圧で行う請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】

前記加熱を、1 atm より高い全圧で行う請求項 7 記載の方法。

【請求項 13】

前記前駆体酸化物を、0.10 atm またはそれ以下の分圧の  $O_2$  を含んだ雰囲気中で加  
 熱する請求項 7 記載の方法。

【請求項 14】

20

前記加熱を、1100 以下の温度で行う請求項 7 記載の方法。

【請求項 15】

前記加熱を、950 以下の温度で行う請求項 7 記載の方法。

【請求項 16】

前記加熱を、800 以下の温度で行う請求項 7 記載の方法。

【請求項 17】

前記少なくとも 1 つの前駆体酸化物は、アルカリ土類金属酸化物からなる群の要素を含  
 んだ請求項 7 記載の方法。

【請求項 18】

前記少なくとも 1 つの前駆体酸化物を、0.20 atm より高い分圧の  $O_2$  を有した他  
 の雰囲気中で加熱することをさらに含んだ請求項 7 記載の方法。

30

【請求項 19】

前記他の雰囲気は、空気であり；

前記他の雰囲気の全圧は、1 atm である請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

0.20 atm またはそれ以下の分圧の  $O_2$  を有した前記雰囲気での前記加熱と 0.2  
 0 atm より高い分圧の  $O_2$  を有する前記他の雰囲気での加熱とを、各々一回よりも多く  
 繰り返す請求項 18 記載の方法。

【請求項 21】

請求項 1 に記載の触媒を使用して  $H_2$  を製造する方法であって、

40

請求項 1 記載の触媒を用意することと、

前記触媒の上に、気体の炭化水素と気体の  $H_2O$  とを含んだ活性な原料流を通すことと

、  
 前記気体の炭化水素と前記気体の  $H_2O$  とを前記触媒を使用して反応させ、 $H_2$  を製造  
 することと

を含んだ方法。

【請求項 22】

前記活性な原料流は、10 質量 ppm またはそれ以上の S を含んだ請求項 21 記載の方  
 法。

【請求項 23】

50

前記活性な原料流は、100質量ppmまたはそれ以上のSを含んだ請求項21記載の方法。

【請求項24】

Irが、前記触媒担体上にある請求項21記載の方法。

【請求項25】

前記気体の炭化水素は、メタン、エタン、プロパンおよびブタンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含んだ請求項21記載の方法。

【請求項26】

前記活性な原料流は、100質量ppmまたはそれ以上のO<sub>2</sub>をさらに含んだ請求項21記載の方法。

10

【請求項27】

前記活性な原料流は、10質量ppmまたはそれ以上のSを含んだ請求項26記載の方法。

【請求項28】

前記活性な原料流は、100質量ppmまたはそれ以上のSを含んだ請求項26記載の方法。

【請求項29】

Irが、前記触媒担体上にある請求項26記載の方法。

【請求項30】

前記気体の炭化水素は、メタン、エタン、プロパンおよびブタンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含んだ請求項26記載の方法。

20

【請求項31】

前記触媒の上に、空気および気体のH<sub>2</sub>Oの少なくとも1つを含んだ不活性な原料流を通すことをさらに含み、前記不活性な原料流は100質量ppm未満の気体の炭化水素を含んだ請求項21記載の方法。

【請求項32】

前記不活性な原料流は、100質量ppmまたはそれ以上のO<sub>2</sub>を含んだ請求項31記載の方法。

【請求項33】

前記不活性な原料流は、1vol%またはそれ以上のO<sub>2</sub>を含んだ請求項31記載の方法。

30

【請求項34】

Irが、前記触媒担体上にある請求項31記載の方法。

【請求項35】

前記活性な原料流および前記不活性な原料流の各々を、前記触媒上に一回よりも多く通す請求項31記載の方法。

【請求項36】

前記活性な原料流は、1質量ppmまたはそれ以上のSを含んだ請求項21記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒に関する。特に、本発明は、炭化水素燃料から水素を製造するために使用できる触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

天然ガス、プロパン、液化石油ガス、アルコール、ナフサおよび他の炭化水素燃料からの水素の製造は、重要な産業活動である。水素は、金属加工業において、半導体製造において、石油脱硫において、電気化学的燃料電池および燃焼機関による発電のために、およびアンモニアの合成および他の化学的方法での供給原料として、工業的に使用される。

50

## 【 0 0 0 3 】

水素は、炭化水素燃料から工業的に、蒸気改質と部分酸化とを組合せて使用する、化学改質によって典型的に製造される。単純な炭化水素であるメタンの蒸気改質は、以下の反応によって起こる：



この反応は、触媒の存在下で起き、非常に吸熱性である。反応の進行度は低温では低い。従来の改質処理では、満足できる量の炭化水素燃料を一酸化炭素および水素に変換するには、800 程度の温度がたいてい必要とされる。

## 【 0 0 0 4 】

産業用反応器で典型的に用いられる蒸気改質触媒は、酸化アルミニウムとC aまたはM gとの混合物を含有するセラミック酸化物上に担持された、活性N i金属成分を含む。しかし、炭化水素燃料に存在するO<sub>2</sub>は、N iを蒸気改質触媒としては不活性な酸化ニッケルにすることがある。N i金属はまた、担体上の酸化アルミニウムと反応して、ニッケルアルミネートスピネルのような、蒸気改質用には触媒として不活性である化合物を形成することがある。活性金属と担体との間のこの不利益な相互作用は、長期間の運転の間に、触媒活性を著しく低減することがある。

## 【 0 0 0 5 】

場合によっては、改質触媒は、反応器の運転停止と運転再開とからなるサイクル(cyclic)運転状態に曝される。このサイクル運転は、燃料電池および小さなスケールの水素生成プラントにとっては、従来の大きなスケールの水素製造プラントよりも、重要である。反応器が運転を停止している間に、触媒の空気への暴露が、触媒活性を著しく低下させないことが望ましい。しかし、各々のサイクルの間にN iを空気に曝すと、N iがますます酸化されて、触媒活性の低下がますます引き起こされる。これらの条件下で、N i系触媒に活性を取り戻そうとする場合には、酸化されたニッケルを還元させなくてはならない。

## 【 0 0 0 6 】

O<sub>2</sub>は炭化水素原料、特に用役設備(utility)から得られる天然ガスに比較的高濃度で存在し得るので、O<sub>2</sub>を炭化水素から除去する処理を改質反応器の上流に組み込み、N i金属触媒の酸化を避ける必要がある。

## 【 0 0 0 7 】

従来のN i系触媒に関するさらなる問題は、N i金属が、反応する炭化水素流体中の微量(～1ppm)の硫黄(S)によって、触媒能の低下および非活性化を受けやすいということである。硫黄をN i系改質触媒にとって許容できる程度まで除去するためには、水素添加脱硫処理と硫黄吸収床とが必要であり、これら両者は改質システムの複雑さ、コストおよび大きさを増加させる。

## 【 0 0 0 8 】

蒸気改質処理のための代わりの触媒が提案されてきた。

## 【 0 0 0 9 】

Rostrup-Nielsen, Jens R., Catalytic Steam Reforming, Springer-Verlag, Berlin, 1984は、蒸気改質のためには、R hおよびR uが最も活性な触媒であり、それと同時に、P t、N iおよびP dは全てそれに匹敵するものであり、そしてI rはあまり望ましくないということを示唆している。

## 【 0 0 1 0 】

米国特許第4,988,661号明細書は、実質的に酸化アルミニウムとC a、B aおよび/またはS rの酸化物とからなる担体上に担持させた、酸化ニッケル、酸化コバルトおよび/または白金族貴金属を有する炭化水素蒸気改質触媒を開示している。

## 【 0 0 1 1 】

米国特許第6,238,816号明細書は、炭化水素蒸気改質のための耐硫黄触媒を開示している。この触媒は、様々な酸化物材料に担持させた、A g、C o、C r、C u、F e、P d、P t、R u、R hおよび/またはVの活性金属を含む。

## 【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

従来の炭化水素蒸気改質触媒は、Ni系触媒と比較して、向上した初期活性および硫黄耐性を提供する一方で、従来の触媒は、空気および還元性雰囲気との両方への曝露に長期間に亘る安定な性能を提供することはできない。従来、触媒の安定性は空気中で測定されている。しかし、空気中における触媒の安定性は、低酸素および還元性の環境での触媒の安定性を示すものではない。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、安定な、高表面積の触媒担体上に、Ir、Ptおよび/またはPdのような活性金属を含む触媒を提供する。この触媒は、向上した硫黄耐性、活性、ならびに空気および還元性雰囲気との両方における長期間の安定性を有する。

10

【0014】

活性金属は、硫黄に対して耐性があり、527で約-50 kJ/molより負ではなく、727で約-20 kJ/molより負ではない、硫化物生成の自由エネルギー、 $G^0_{\text{sulfide}}$ を有し得る。本明細書において使用する限り、用語“ $G^0_{\text{sulfide}}$ ”は、反応 $\text{H}_2\text{S} + x\text{Me} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Me}_x\text{S}$ についての硫化物生成の自由エネルギーを指す。ここで、Meは活性金属であり、 $\text{Me}_x\text{S}$ はその金属の硫化物であって、その反応温度で最も負の値が大きい生成の自由エネルギーを有するものである。

【0015】

触媒担体は、少なくとも1つのセラミック材料、たとえば単斜晶ジルコニアおよび/またはアルカリ土類金属ヘキサアルミネートを含み、約750の温度および約100 psigの圧力で、空気と還元性の75 vol%  $\text{H}_2$  / 25 vol%  $\text{H}_2\text{O}$ の雰囲気との両方の雰囲気に100時間曝したあとに高い表面積を保持する。

20

【0016】

安定な、高い表面積の触媒担体は、前駆体材料を低酸素雰囲気中、例えば、1100以下の温度で、0.20 atmまたはそれ以下の $\text{O}_2$ 分圧を有し、かつ、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ および不活性ガスからなる群より選ばれる少なくとも1つを少なくとも50 vol%含む雰囲気中で熱処理することにより、作ることができる。生成した触媒担体は、バインダを必要とせず、また実質的に単一相の材料であり得る。

【0017】

本発明の触媒を使用して、従来実行できるよりも硫黄と酸素とが著しく多く混入している原料流を使用する炭化水素蒸気改質によって、 $\text{H}_2$ を生成することができる。触媒は、還元-酸化サイクルに対して耐性がある。空気中と還元性雰囲気中との両方での担体の安定性は、炭化水素改質の間、担体上の活性金属を分散させたままにしておくことを可能にする。その結果、触媒はその触媒活性を、従来の触媒よりも、著しく長く保持する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の好ましい実施形態を、以下の図面を参照しながら、詳細に説明する。

【0019】

本発明の触媒は、活性金属を安定な触媒担体上に含む。

40

【0020】

実施形態では、活性金属は、Ir、PtおよびPdの少なくとも1つを含む。好ましくは、活性金属は、527で約-50 kJ/molより負ではなく、727で約-20 kJ/molより負ではない、硫化物生成の自由エネルギー、 $G^0_{\text{sulfide}}$ を有する。より好ましくは、 $G^0_{\text{sulfide}}$ は527で約-30 kJ/molより負ではなく、727で約0 kJ/molより大きい。硫黄に対する活性金属の低い親和性は、活性金属を含む触媒を原料中の硫黄に対してより耐性にする傾向がある。

【0021】

好ましくは、活性金属は、1 atmの圧力で、約1550より高い融点を有する。より好ましくは、活性金属は、1 atmで、1750より高い融点を有する。活性金属の

50

比較的高い融点は、触媒担体上に分散された活性金属が、触媒の使用中に凝集することを防ぐのを助ける。このような凝集は、活性金属の表面積の減少および触媒活性の減少をもたらし得る。

#### 【0022】

表Iは、様々な金属についての  $G^0_{\text{sulfide}}$  および融点を列挙する。白金族の金属でないNiは、527 で約  $-50 \text{ kJ/mol}$  より著しく負であり、727 で約  $-20 \text{ kJ/mol}$  より著しく負である  $G^0_{\text{sulfide}}$  を有する。白金族の金属であるRuは、527 で約  $-50 \text{ kJ/mol}$  より著しく負であり、727 で約  $-20 \text{ kJ/mol}$  より著しく負である  $G^0_{\text{sulfide}}$  を有する。Ruの融点は2310 である。NiおよびRuの両者の  $G^0_{\text{sulfide}}$  は非常に負なので、NiまたはRu系の触媒は硫黄汚染を非常に受けやすい。

10

#### 【0023】

NiおよびRuと対照的に、表1は、Pd、PtおよびIrの各々が、527 で約  $-50 \text{ kJ/mol}$  より負ではなく、727 で約  $-20 \text{ kJ/mol}$  より負ではない  $G^0_{\text{sulfide}}$  を有することを示している。Pd、PtおよびIrはまた、1550 より高い融点を持つ。したがって、Ir、PdおよびPtは好ましい活性金属である。Irは、 $G^0_{\text{sulfide}}$  と融点との最も好ましい組合せを持つ活性金属である。

#### 【表1】

金属/硫化物	$\Delta G^0_{\text{sulfide}}$		金属の融点 (°C)
	(kJ/mol、527°Cでの)	(kJ/mol、727°Cでの)	
Ni / Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	-98.4	-95.3	1453
Ru / RuS <sub>2</sub>	-70	-57	2310
Pd / PdS	-9	-0.6	1552
Pt / PtS	-16	-9	1772
Ir / Ir <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-22	3	2410

20

#### 【0024】

触媒は、0.01～6重量%、好ましくは0.1～4重量%の活性金属を含み得る。触媒に添加される活性金属の量は、その触媒を使用する処理条件（例えば、全圧、温度）、および原料の組成（例えば、硫黄の活量）に合わせる。より高い硫黄活量およびより低温では、添加する金属を一般に増やすが、より低い硫黄活量およびより高温では、添加する金属を一般的に減らす。好ましい添加量に調整して、好ましい熱流分布を反応器内で達成させるために望ましい反応速度を達成させてもよい。

30

#### 【0025】

活性金属に加えて、触媒は、Ir、PtおよびPd以外の、少なくとも1つの添加金属を含むことができる。好ましくは、添加金属はある程度の触媒活性を呈する。添加の金属は、活性金属についての上述した  $G^0_{\text{sulfide}}$  と融点との基準を満たす必要はない。添加金属の例は、蒸気改質の技術で知られている他の金属に加えて、Ni、CoおよびRuを含む。Ni、CoまたはRuを含む従来の触媒に少量のIr、Ptおよび/またはPdを添加することで、1つまたはそれ以上の原料の不純物の存在下で反応開始温度を下げることができ、かつ、硫化、コーキングまたは酸化によって触媒能が低下した後の触媒再生を容易にすることもできる。

40

#### 【0026】

好ましくは、活性金属および任意の添加金属は、各々、触媒担体上に分散している。より好ましくは、金属の各々は、触媒担体上に均一に分散している。

#### 【0027】

触媒担体は、炭化水素蒸気改質処理において遭遇する、低O<sub>2</sub> および還元性の雰囲気

50

向上した安定性を有する、少なくとも1つのセラミック材料を含む。

【0028】

従来、触媒担体は、製造中に空気中でほぼ均一にか焼している。その結果、これらの担体は、大気環境（0.21atmの $O_2$ 分圧）で安定である。しかし、本発明者らは、空気中でのセラミックの安定性が、蒸気改質において遭遇する、低 $O_2$ および還元性の雰囲気における安定性を保証しないことを見出した。

【0029】

本発明者らは、空気に安定な担体の熱力学的な不安定性は、空気に安定な担体を低 $O_2$ 環境に曝すことで確認できることを見出した。本発明者らは、低 $O_2$ および還元性の雰囲気において向上した安定性を有する、被覆していないセラミック材料についてのエージング試験を開発した。

10

【0030】

エージング試験は、750 の温度、100psigの圧力で、75at% $H_2$  / 25at% $H_2O$ の雰囲気、候補材料を100時間曝すことを含む。試験は、空気と75at% $H_2$  / 25at% $H_2O$ の雰囲気との間でのサイクルを含むことができる。これらの試験条件は、触媒が蒸気改質中に曝されるであろう、最も激しい酸化および還元/水熱条件を模倣することを意図している。試験に合格したセラミック材料を使用して、従来の蒸気改質触媒材料と比較して、向上した安定性を有する触媒担体および触媒を形成することができる。

【0031】

20

100時間のエージング試験中のセラミック材料の安定性は、この技術分野で知られている様々な回折技術（例えば、X線回折）でモニターした際に、試験中にセラミック材料の組成に明らかな変化がないことに反映される。100時間のエージング試験中、セラミック材料の少なくとも80vol%、好ましくは少なくとも90vol%、より好ましくは少なくとも95vol%が、最初の結晶相のままである。

【0032】

本発明の触媒および触媒担体に使用できるセラミック材料は、単斜晶ジルコニア（すなわち、単斜晶 $ZrO_2$ ）およびアルカリ土類金属ヘキサアルミネート（すなわち、 $MeO \cdot 6Al_2O_3$ または $MeAl_{12}O_{19}$ 、ここでMeはアルカリ土類金属である）を含む。アルカリ土類金属は、Ca、Ba、SrおよびRaを含む。好ましくは、ヘキサアルミネート触媒担体中のアルカリ土類金属は、Ca、BaまたはSrである。バリウムヘキサアルミネート（ $BaO \cdot 6Al_2O_3$ または $BaAl_{12}O_{19}$ ）は、触媒担体用のセラミック材料として特に好ましい。触媒および触媒担体は、単斜晶ジルコニアおよびアルカリ土類金属ヘキサアルミネートの1つまたはそれ以上を含むことができる。触媒および触媒担体は、単斜晶ジルコニアおよびアルカリ土類金属ヘキサアルミネートに加えて、1つまたはそれ以上のセラミック材料を含むこともできる。しかし、好ましくは、触媒担体は、単斜晶ジルコニアおよびアルカリ土類金属ヘキサアルミネートの少なくとも1つを、少なくとも95vol%、より好ましくは少なくとも98vol%含む。さらにより好ましくは、触媒担体は、実質的に単一相の材料である。

30

【0033】

40

100時間のエージング試験後、従来の触媒担体は、約 $2m^2/g$ またはそれ以下の表面積を有する。対照的に、100時間のエージング試験後、本発明の触媒担体は、少なくとも $6m^2/g$ 、好ましくは少なくとも $12m^2/g$ 、より好ましくは $18m^2/g$ の表面積を有することができる。表面積は、本技術分野で知られている様々な方法、例えば、ブルナウアー（Brunauer）、エメット（Emmett）およびテラー（Teller）（BET）技術を使用する窒素吸着によって、測定することができる。100時間のエージング試験後に従来の触媒担体よりもより大きな表面積を維持することによって、本発明の触媒担体は、担体上の活性金属の持続した分散性および活性を容易にする。

【0034】

触媒担体の安定性および炭化水素原料中の不純物に対する触媒活性金属の耐性の結果、

50

本発明の触媒は、広い範囲の条件下で向上した安定性を有する。酸素および硫黄化合物を含む炭化水素原料への長期間の曝露に対する触媒の安定性は、100時間のエージング試験後の触媒の活量係数が、エージング試験前の触媒の活量係数の、少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%、より好ましくは少なくとも70%であることに反映される。本明細書において使用する限り、用語“活量係数”は、時間の逆数の単位を有し、触媒反応が炭化水素濃度についての一次であると仮定すると、反応速度の炭化水素濃度に対する比を指す。言い換えると、反応速度式が $r = k C$ （ここで $r$ は反応速度（単位は、例えば、 $\text{mol} / \text{秒} / \text{l}$ ）であり、 $C$ は炭化水素濃度（単位は、例えば、 $\text{mol} / \text{l}$ ））であると仮定すると、活量係数は $k$ である（単位は、例えば、 $\text{秒}^{-1}$ ）。

#### 【0035】

好ましい実施形態では、本発明の触媒は、単斜晶ジルコニア担体上にIrを含む。他の好ましい実施形態では、触媒は、アルカリ土類金属ヘキサアルミネート担体上にIrを含み、特に、バリウムヘキサアルミネート担体上にIrを含む。

#### 【0036】

本発明の触媒担体は、本技術分野で知られている従来技術を用いて製造することができる。例えば、前駆体酸化物を、ボールミリングおよび他の技術を用いて混合し、その混合した粉末を空气中で1400を越える温度で焼して、担体を形成することができる。担体を、湿式の化学的手法、たとえば溶液に溶解している金属塩の共沈、金属塩の溶液または沈殿物の凍結乾燥、金属前駆体の噴霧乾燥、または金属前駆体の噴霧熱分解を用いて合成し、その後に空气中で焼することもできる。アルカリ土類金属ヘキサアルミネートを製造するための前駆体は、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、硝酸塩、およびアルコキシド、ならびにアルミニウムの酸化物、硝酸塩、水酸化物およびアルコキシドを含む。

#### 【0037】

単斜晶ジルコニアは、鉱石バデライトとして、天然に産出する。単斜晶ジルコニアは、ジルコンサンドから、本技術分野で知られている方法で作ることもできる。単斜晶の結晶構造は、四面体結晶構造を有する従来の安定化ジルコニアよりも密度が低いジルコニアを提供する。

#### 【0038】

従来技術によって製造したアルカリ土類金属アルミネート触媒担体は、比較的小さい表面積を有する。従来は、アルカリ土類金属アルミネートの前駆体を、大気空气中（ $\text{O}_2$ 分圧が0.21 atm）、1100以上程度の温度で加熱し、熱力学的に安定なヘキサアルミネート結晶構造を形成している。純粋な $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ を生成するためには、空气中での1400より高い焼温度をたいてい必要とする。しかし、これらの高温は、著しい量の焼結および緻密化を従来のヘキサアルミネート担体にもたらす。高い焼温度は、安定ではあるが、表面積が小さい担体を生む。

#### 【0039】

驚くべきことに、本発明者らは、低 $\text{O}_2$ の雰囲気（すなわち、空気の0.21 atmの $\text{O}_2$ よりも低い $\text{O}_2$ 分圧で）中、1100またはそれ以下の比較的低温で前駆体を加熱することで、より大きな表面積のほぼ純粋なアルカリ土類金属ヘキサアルミネート触媒担体を生成できることを見出した。本発明の実施形態では、1100以下、好ましくは950以下、より好ましくは800以下の温度で、0.20 atmまたはそれ以下、好ましくは0.10 atmまたはそれ以下、より好ましくは0.10 atmまたはそれ以下の $\text{O}_2$ 分圧を有し、かつ $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ および不活性ガスからなる群から選ばれる少なくとも1つを、少なくとも50 vol %、好ましくは少なくとも75 vol %、より好ましくは少なくとも90 vol %含む、低 $\text{O}_2$ の雰囲気中、前駆体材料を加熱する。不活性ガスは、 $\text{N}_2$ のような非反応性のガスならびにHe、Ne、Ar、Kr、およびXeのような希ガスを実質的に含む。本発明の低 $\text{O}_2$ の雰囲気での加熱は、全圧が1 atm未満の真空での加熱を含む。本発明の低 $\text{O}_2$ の雰囲気での加熱は、1 atmより高い全圧での加熱も含む。低温処理によって製造したアルカリ土類金属ヘキサアルミネートは、 $6 \text{ m}^2 / \text{g}$ の

10

20

30

40

50



、好ましくは  $12 \text{ m}^2 / \text{g}$  の、より好ましくは  $18 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比較的安定な表面積を有する。これらの表面積は、1100 より高い従来のか焼温度を用いて得られたヘキサアルミニネートよりも大きい。

#### 【0040】

上で論じたように、バリウムヘキサアルミニネート（すなわち、 $\text{BaAl}_6\text{O}_{19}$  または  $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ）は、好ましい触媒担体である。バリウムヘキサアルミニネート担体は、まず、バリウムおよびアルミニウムの前駆体を約 1 : 12 の Ba : Al モル比で水溶液から共沈させることによりバリウムアルミニネート試料を調製することによって、作ることができる。沈殿物をその後乾燥し、空気中約 1100 でか焼する。か焼されたバリウムアルミニネート試料をその後反応器内に置き、75 vol %  $\text{H}_2$  / 25 vol %  $\text{O}_2$  を用いて約 950 で 100 時間より短い時間処理して、大きい表面積のバリウムヘキサアルミニネート材料を生成する。

10

#### 【0041】

任意に、触媒担体材料をプレスしてタブレットにしてもよく、または追加の材料（例えば、バインダ）と混合して押出してもよく、または当業者に知られている他の技術を使用して成形してもよい。追加の材料を成形処理中に添加する場合には、水素、水、不活性ガスまたはそれらの組合せを含む雰囲気中で、組み合わせた材料を加熱処理して、還元性条件下で安定な広い表面積の材料を作ることができる。

#### 【0042】

本発明の低  $\text{O}_2$  の雰囲気での熱処理は、触媒担体製造方法のいろいろな段階で行うことができる。例えば、タブレットまたは押出し物を作るためにバインダと混ぜ合わせる前に、前駆体材料を処理することができる。あるいは、前駆体を最終的な形状に成形した後に、処理を施すことができる。繰り返しの熱処理を行うこともできる。例えば、前駆体をまず熱処理して、高表面積の相安定粉末を生成し、次に処理してタブレット、押出し物またはウォッシュコート（washcoat）にした後に、処理した材料を二回目に熱処理して系を安定化させることができる。活性触媒金属を添加する前に、本発明の低  $\text{O}_2$  雰囲気での熱処理を、従来の空気か焼を使用して製造した完成した触媒担体粒子に行うこともできる。その処理は、担体粒子の表面積を安定にし、かつ、つぶれた担体構造体の内部への活性金属の封入により生じるであろう、活性金属の表面積の減少を防ぐ。

20

#### 【0043】

本発明の触媒は、Ir、Pt、および / または Pd の活性金属と任意の追加の金属とを触媒担体に導入することで製造することができる。含浸、析出および堆積のような、当技術分野において知られている様々な技術を使用して、金属を担体に導入することができる。例えば、Ir、Pt および / または Pd の塩の水溶液または有機溶液で担体を含浸させることによって、金属を触媒担体に導入することができる。Ir、Pt および / または Pd の有機金属錯体を担体に堆積させて、金属を導入することができる。金属の塩および錯体は、塩化物、硝酸塩、酢酸塩、アセチル酢酸塩、オキシレート（oxylate）を含む。金属の分散は、当技術分野において知られている様々な方法で最適化することができる。例えば、活性金属を触媒担体のペレットまたは粒子の至るところにわたって均一に分布させて、活性金属微結晶の熟成およびその後の活性金属の表面積の低下を阻止することができる。あるいは、活性金属は、触媒担体のペレットまたは粒子の表面近くに集中する場合がある。図 1 は、そのような実施形態を示す。図 1 は、触媒担体外部領域 2 に囲まれた触媒担体内部領域 1 を具備する触媒ペレット 10 の断面図を示す。ここで外部領域 2 は、分散された活性金属、例えば、Ir（図示しない）を内部領域 1 よりも多く含む。

30

40

#### 【0044】

従来の触媒とは対照的に、本発明の触媒は、硫黄および  $\text{O}_2$  が存在する中で、天然ガス、液化石油ガス、アルコール、ナフサ、ならびにメタン、エタン、プロパンおよびブタンの 1 つまたはそれ以上を含む他の炭化水素燃料のような燃料源から水素を製造するための蒸気改質処理で使用するすることができる。本発明の触媒は、1 質量 ppm またはそれ以上、10 質量 ppm またはそれ以上、さらには 100 質量 ppm またはそれ以上の硫黄を含む

50

炭化水素燃料原料内で作用することができる。本発明の触媒は、原料中の $O_2$ の存在に敏感ではなく、蒸気中の酸素原子以外に1質量ppmまたはそれ以上の酸素原子を含む炭化水素燃料原料内で作用することができる。実施形態では、本発明の触媒は、100質量ppmまたはそれ以上、例えば、0.01から10vol%、好ましくは1から10vol%の $O_2$ を含む炭化水素燃料活性原料中で作用することができる。本発明の触媒は、硫黄および酸素に対して耐性を持つので、従来の触媒を使用する場合に典型的に必要な、硫黄および $O_2$ を除去するための炭化水素燃料の費用がかかる前処理（例えば、部分酸化、水素添加脱硫、吸着、吸収など）なしに、蒸気改質で使用するすることができる。本発明の触媒は、250時間以上、純粋でない原料に作用する改質システム、たとえば、天然ガス、プロパン、ナフサ、および硫黄を含有する他の炭化水素のような炭化水素燃料から水素を製造するためのシステムに見られるものにとって最適な活性を提供する。好ましい実施形態では、米国特許第6,497,856号に開示されているような蒸気改質により $H_2$ を生成するためのシステムで、本発明の触媒を使用することができる。米国特許第6,497,856号の開示は、参照により本明細書に全て組み込まれている。

10

#### 【0045】

本発明の触媒を組み込んだシステムは、従来の触媒を組み込んだシステムと比べて、より迅速にかつより簡単に、冷却またはアイドリングの状態から起動することができる。本発明の触媒は、還元性または不活性ガスを使用することなく、運転状態から運転停止させることおよび運転再開させることができる。この処理の簡素化は、部材を省略することで、従来のシステムと比較して改質システムの費用を削減させる。また、この簡素化は、運転中に漏れを生じさせる広がることがある相互接続の数を減少させることで、安全性および耐久性を向上させる。

20

#### 【0046】

実施形態において、本発明の触媒は、蒸気改質処理において使用でき、そこで触媒は、一度またはそれ以上、気体の炭化水素と蒸気とを含む活性原料流と、空気および/または蒸気を含むが気体の炭化水素が100質量ppm未満である不活性原料流との各々に曝される。不活性原料流は $O_2$ を100質量ppmまたはそれ以上、例えば、0.01から10vol%、好ましくは1から10vol%の $O_2$ を含み得る。実施形態において、触媒は周期的に活性および不活性の原料流に曝される。

#### 【0047】

本発明の触媒は、従来の触媒と比較して、著しく向上した活性、および標準の炭化水素蒸気改質条件下での長期安定性を呈する。

30

#### 【0048】

(例)

(例1)

Rh、PtまたはIrを含む未使用の触媒の活性を、エージング後の類似の触媒のそれと比較した。

#### 【0049】

1重量%Rh、PtまたはIrが活性金属として添加されたカルシウムアルミネート/アルミナ混合担体を使用して、触媒を調製した。触媒は、Rh、PtまたはIrを、商業的に入手可能なカルシウムアルミネート/アルミナ担体に含浸させることで合成した。金属塩化物またはヘキサクロロ金属酸の塩の水溶液から、金属を堆積させた。担体を金属含有溶液で含浸させた後、材料を約110で24時間乾燥させ、それから空气中、約500で焼かせた。

40

#### 【0050】

図2は、メタンからなる純粋な炭化水素原料に蒸気対炭素(メタン)の比が約4:1となるように水を加えた中での、未使用の触媒の各々について温度による活量係数の変化を示す。未使用の3つの触媒の全ては、約600から800の温度範囲内で活性を示す。

#### 【0051】

50

図3は、硫化水素の形で約10ppmの硫黄を含むメタンからなる硫黄含有炭化水素原料中での、温度による各々の触媒の活量係数の変化を示す。触媒は、まず、ライン天然ガスに蒸気対炭素の比が約4:1となるように水を加えた約175psigの炭化水素原料中において、約750のエージングを100時間受けた後である。

【0052】

図2-3は、硫黄および/または酸素によって実質的に汚染されていない炭化水素では、未使用のRh含有触媒は、未使用のIrおよびPt含有の触媒よりも、より活性であったことを示す。しかし、それらの触媒が100時間のエージング試験を受け、その後硫黄を含む炭化水素原料流に曝された後では、Ir-含有触媒は、RhおよびPt含有の触媒よりも、より活性であった。

10

【0053】

Pt-含有触媒および、特に、Ir-含有触媒の安定性が、Rh含有触媒と比較すると、驚くべきものである。従来は、より高い初期活性を有する活性金属(例えば、Rh)が活性触媒に好まれている。しかし、図2-3は、より低い初期活性を有する活性金属(例えば、PtおよびIr)が、優れた長期性能と、安定性と、硫黄耐性とを有する蒸気改質触媒を提供できることを示している。

【0054】

(例2)

様々な触媒担体上にIrを含む触媒の活性を比較した。

【0055】

20

4重量%のIrをカルシウムアルミネート/アルミナ混合担体に含浸させて、触媒を調製した。ヘキサクロロイリジウム酸の水溶液から、金属を堆積させた。担体を金属含有溶液で含浸させた後、触媒を約110で24時間乾燥させ、それから、空气中、約500で焼させた。蒸気対炭素のモル比が約4で、平均温度が約750の硫黄および酸素を含む炭化水素原料で、触媒を約5日間エージングした。

【0056】

4重量%のIrを純粋な単斜晶ジルコニア担体に含浸させて、第2の触媒を調製した。ヘキサクロロイリジウム酸の水溶液から、商業的に入手可能な単斜晶ジルコニア担体に金属を堆積させた。担体を金属含有溶液で含浸させた後、触媒を約110で24時間乾燥させ、それから空气中、約500で焼させた。それから、カルシウムアルミネート/アルミナ混合担体触媒に使用したのと類似の条件下で、第2触媒を約11日間エージングした。

30

【0057】

図4は、2つのエージングした触媒について温度による活量係数の変化を比較している。図4は、単斜晶ジルコニア担持触媒がより長時間エージングを受けたにも関わらず、純粋な単斜晶ジルコニア担体を有する触媒の活性は、カルシウムアルミネート/アルミナ担体を有する触媒のそれよりも優れていたということを示している。

【0058】

(例3)

様々な触媒のエージング時の安定性を調べた。

40

【0059】

2重量%のIrをカルシウムアルミネート/アルミナ混合担体に含浸させて、触媒を調製した。ヘキサクロロイリジウム酸の水溶液から、商業的に入手可能なカルシウムアルミネート/アルミネート担体に金属を堆積させた。担体を金属含有溶液で含浸させた後、触媒を約110で24時間乾燥させ、それから空气中、約500で焼させた。

【0060】

第2の触媒を、2重量%のIrを単斜晶ジルコニア単体に含浸させて調製した。ヘキサクロロイリジウム酸の水溶液から、商業的に入手可能な単斜晶ジルコニア担体に金属を堆積させた。担体を金属含有溶液で含浸させた後、触媒を約110で24時間乾燥させ、それから空气中、約500で焼させた。

50

## 【 0 0 6 1 】

各々の触媒を反応器内に置き、約 7 5 0 、蒸気対炭素の比を約 4 とした硫黄含有炭化水素原料の存在下で 5 日間エージングした。エージング後、触媒を反応器から取り出し、分析した。

## 【 0 0 6 2 】

図 5 は、2 重量%の I r をカルシウムアルミネート / アルミナ混合担体上に含む触媒の、その触媒が未使用である場合の X 線回折パターンを含む。比較のために、図 5 は、同じ触媒について、この触媒を水素および蒸気を含む雰囲気において 7 5 0 で 5 日間エージングした後の X 線回折パターンも含む。図 5 は、カルシウムアルミネート / アルミナ混合担体が、最初は、少なくとも 4 つの相： $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ 、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含んでいたことを示す。未使用の試料では、I r を触媒に多量に添加したにも関わらず、I r が担体上に広く分散していたために、I r 回折ピークは認められなかった。図 5 は、エージング後に、担体の相組成は、主に  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に変化し、少しの  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  は残っていたことを示している。エージング後には、活性 I r 金属の広範な凝集および焼結のために、I r 回折ピークが見られた。

## 【 0 0 6 3 】

図 6 は、単斜晶ジルコニア担体上に、2 重量% I r を含む第 2 の触媒の、その触媒が未使用である場合の X 線回折パターンを含む。比較のために、図 6 は、触媒を水素と蒸気とを含む雰囲気において 7 5 0 で 5 日間エージングした後の、同じ触媒の X 線回折パターンも含む。図 6 は、ジルコニア担持触媒はエージング後に著しい相変化を受けなかったことを示している。5 日のエージング後に I r 回折ピークは認められず、活性 I r 金属が依然として担体の表面上によく分散していたことを示している。

## 【 0 0 6 4 】

( 例 4 )

バリウムアルミネート触媒担体の安定性を調べた。

## 【 0 0 6 5 】

まず、バリウムおよびアルミニウムの前駆体を、約 1 : 1 2 の B a : A l モル比で、水溶液から共沈させることにより、バリウムアルミネートの触媒担体を調製した。その後、沈殿物を乾燥させ、空气中、1 1 0 0 で数時間か焼させた。触媒担体を、反応器内に置き、7 5 v o l %  $\text{H}_2$  / 2 5 v o l %  $\text{H}_2\text{O}$  の存在下で、9 5 0 で 4 日間エージングした。

## 【 0 0 6 6 】

図 7 は、未使用の担体の X 線回折パターンを、エージングした担体のものと比較している。空气中、1 1 0 0 でか焼した直後に、触媒担体は  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  相と  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  または B A 6 ) 相の混合物を依然として含んでいた。しかし、還元性 / 水熱のエージング環境下では、触媒担体は 1 0 0 % 近く  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  に変換した。エージングされた  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  触媒担体は、 $15\text{m}^2/\text{g}$  を越える、非常に安定な比表面積を持っていた。

## 【 0 0 6 7 】

( 例 5 )

様々な触媒担体材料の安定性を比較した。

## 【 0 0 6 8 】

カルシウムアルミネート / アルミナ混合物、ニッケルアルミネート ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ )、単斜晶ジルコニア、およびバリウムアルミネートの各々から、触媒担体を調製した。カルシウムアルミネート / アルミナおよび単斜晶ジルコニア担体は、市販の原料から得た。ニッケルアルミネートおよびバリウムヘキサアルミネートは、それぞれ、ニッケルおよびアルミニウムの前駆体 ( 1 : 2 の比 )、ならびにバリウムおよびアルミニウムの前駆体 ( 1 : 1 2 の比 ) を共沈させ、その後空气中、1 1 0 0 でか焼させて合成した。水素および蒸気を含む同一の雰囲気 ( すなわち、7 5 v o l %  $\text{H}_2$  / 2 5 v o l %  $\text{H}_2\text{O}$  ) 中で、

様々なエージング温度で、触媒担体の各々を100時間エージングした。

【0069】

図8は、4つのエージングした触媒担体の表面積が、エージング温度によっていかに変化したかを示している。

【0070】

エージングしたカルシウムアルミネート混合物およびエージングした $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ の表面積は、両方とも、エージング温度が約200を越えた場合には $10\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、その温度が700を越えた場合には約 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 程度まで低下した。これは、カルシウムアルミネート混合担体および $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 担体が、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気では不安定であり、著しい比表面積の低下を伴って、著しい相変化を受ける、という理論と矛盾していない。

10

【0071】

エージングしたカルシウムアルミネート混合担体およびエージングした $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 担体とは対照的に、エージングした純粋な単斜晶ジルコニア担体およびエージングしたバリウムヘキサアルミネート担体は、約750、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 環境で、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ を超える表面積を持っていた。これは、純粋な単斜晶ジルコニア担体およびアルカリ土類金属ヘキサアルミネート担体は、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 環境で安定であり、いったん生成すると、著しい相変化を受けない、ということを示している。純粋な単斜晶ジルコニア担体およびアルカリ土類金属ヘキサアルミネート担体の高い安定性を示す表面積は、蒸気中で数百時間後でも活性金属の分散を維持し、より長期間の触媒活性をもたらす。

20

【0072】

(例6)

本発明の触媒のサイクル運転(すなわち、反応器の運転、続いて運転停止、続いて再運転)に耐え得る能力を調べた。

【0073】

約1重量%のIrをカルシウムアルミネート/アルミナ混合担体に含浸させることによって、触媒を調製した。ヘキサクロロイリジウム酸の水溶液から、商業的に入手可能なカルシウムアルミネート/アルミナ担体上に金属を堆積させた。担体を金属含有溶液で含浸させた後、触媒を約110で24時間乾燥させ、それから空气中、約500で焼かせた。触媒をほぼ二等分した。

30

【0074】

触媒の第1の部分を反応器内に置き、硫黄および $\text{O}_2$ を含んだ炭化水素原料で、その反応器を約750で500時間に亘り連続的に運転させた。

【0075】

触媒の第2の部分を反応器内に置いてその反応器の運転を開始し、750で約24時間、第1の部分に使用したのと同じ炭化水素/硫黄/ $\text{O}_2$ 原料で運転させた。その後、反応器の運転を停止し、空気でパージした。その後、次の24時間原料充填サイクルに先立ち、反応器を750まで再加熱し、蒸気でパージした。これらの工程を、500時間の総運転時間にわたって繰り返した。このサイクル条件は、標準の反応器の運転開始および運転停止で触媒が曝されるであろう環境の典型である。

40

【0076】

図9は、500時間の試験後の、第1の部分の触媒(空気サイクルを用いずに、連続的に運転させた)の温度による活量係数の変化と、第2の部分の触媒(空気サイクルを用いて運転させた)のそれとを比較する。

【0077】

図9は、本発明の触媒が、空気サイクルを用いて運転させる反応器、および空気サイクルを用いずに運転させる反応器の両方で、満足な触媒活性を呈することを示している。

【0078】

値の範囲についての本明細書における開示は、その範囲内のあらゆる数値の開示である。さらに、属(genus)についての本明細書における開示は、その属の中のあらゆる種(s

50

pecies)の開示である(例えば、「希ガス」という属の開示は、Ar、Krなどの、あらゆる希ガス種の開示である)。

【0079】

本発明を具体的な実施形態について説明してきたが、本発明は、説明したそれら具体的な詳細に限定されるものではなく、当業者にとってそれ自体を示唆するであろう様々な変更および改良を含み、全ては以下の請求項で定義される本発明の範囲内にある。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】触媒ペレットの断面図。

【図2】純粋な炭化水素原料中における、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ とアルミナとの混合物に担持されたIr、PtまたはRhを含む触媒の、温度による活量係数の初期の変化を示す図。

10

【図3】図2を作るために使用した触媒の、温度による活量係数の変化を示す図(その触媒を先に100時間、炭化水素/蒸気雰囲気中でエージングした後、その触媒を硫黄含有炭化水素原料に曝した場合)。

【図4】カルシウムアルミネート/アルミナ混合担体上に4重量%Irを含む触媒の、温度による活量係数の変化(約5日間のエージング後)と、単斜晶ジルコニア担体上に4重量%のIrを含む触媒のそれ(同様の条件下で約11日間のエージング後)とを比較した図。

【図5】カルシウムアルミネート/アルミナ混合担体上に未使用のおよびエージングした2重量%Irを含む触媒のX線回折パターンを比較した図。

20

【図6】純粋な単斜晶ジルコニア担体上に未使用のおよびエージングした2重量%Irを含む触媒のX線回折パターンを比較した図。

【図7】未使用のおよびエージングしたバリウムアルミネート担体のX線回折パターンを比較した図。

【図8】カルシウムアルミネート/アルミナ混合物、ニッケルアルミネート、単斜晶ジルコニア、またはバリウムアルミネートのエージングした触媒担体(担体の各々を水素および蒸気を含む雰囲気中で4日間エージングした後)についての、エージング温度による表面積の変化を比較した図。

【図9】カルシウムアルミネート/アルミナ混合担体上に1重量%Irを含む触媒(硫黄および酸素を含んだ原料を使用して500時間の連続運転後)の温度による活量係数の変化と、同じ触媒(同じ原料を使用し空気循環しながら500時間の運転後)のそれとを比較した図。

30

【図 1】

図 1

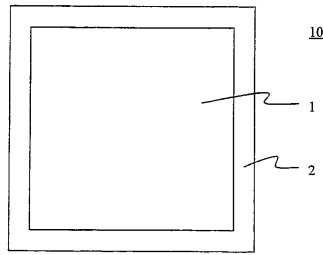


FIG. 1

【図 3】

図 3

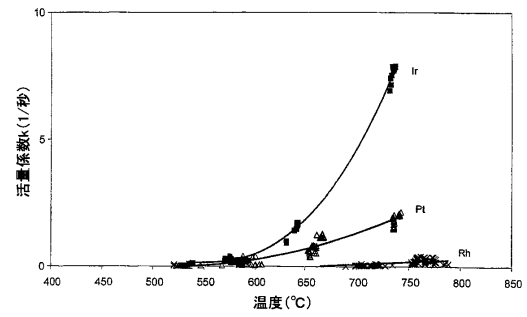


FIG. 3

【図 2】

図 2

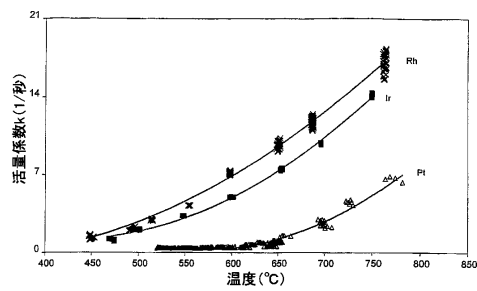


FIG. 2

【図 4】

図 4

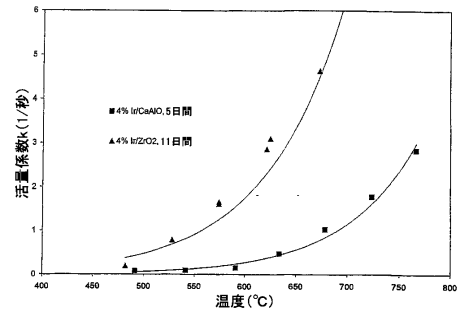


FIG. 4

【図 5】

図 5

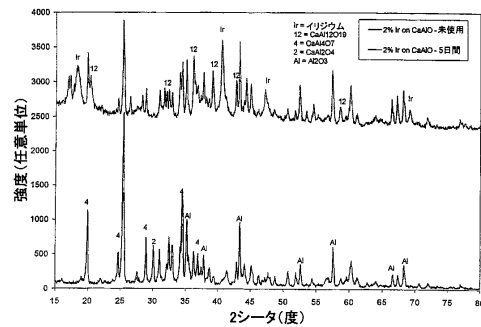


FIG. 5

【図 7】

図 7

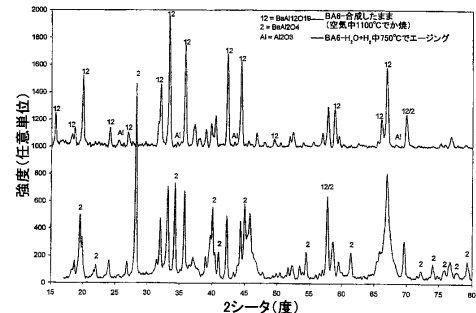


FIG. 7

【図 6】

図 6

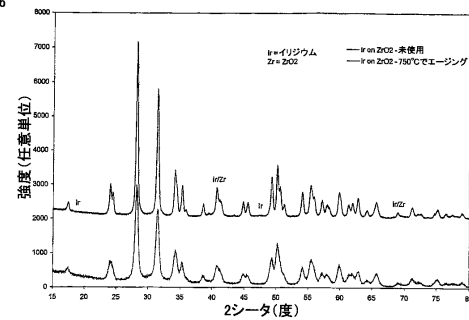


FIG. 6

【図 8】

図 8

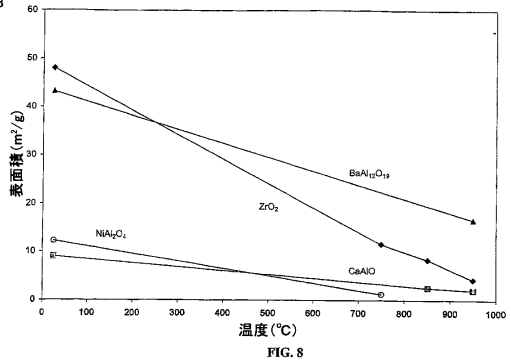


FIG. 8

## 【図 9】

図 9

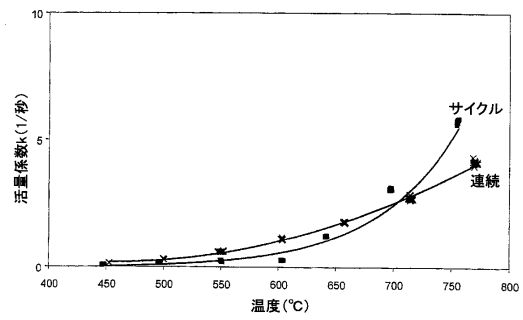


FIG. 9



## フロントページの続き

- (74)代理人 100091351  
弁理士 河野 哲
- (74)代理人 100088683  
弁理士 中村 誠
- (74)代理人 100109830  
弁理士 福原 淑弘
- (74)代理人 100075672  
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100095441  
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618  
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034  
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976  
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100101812  
弁理士 勝村 紘
- (72)発明者 ロマックス、フランクリン・ディー．・ジュニア  
アメリカ合衆国、バージニア州 22205、アーリントン、エヌ．・フィフス・ストリート 5  
649
- (72)発明者 レットウ、ジョン  
アメリカ合衆国、ワシントン・ディーシー 20003、エス．イー．、ノース・カリフォルニア  
・アベニュー 706
- (72)発明者 ワグナー、アーロン・エル．  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14610、ロチェスター、ペルハム・ロード 270
- (72)発明者 ワグナー、ジョン・ピー．  
アメリカ合衆国、ケンタッキー州 40210、ルイスビル、ウェスト・ヒル・ストリート 16  
00
- (72)発明者 マイアーズ、デュアン  
アメリカ合衆国、バージニア州 22030、フェアファックス、アブナー・アベニュー 114  
05

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開平07-187665(JP,A)  
特開平10-287419(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00-38/74  
JSTPlus(JDreamII)  
JST7580(JDreamII)