

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-165664

(P2016-165664A)

(43) 公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01J 27/232 (2006.01)	B01J 27/232 M	4G140
B01J 32/00 (2006.01)	B01J 32/00	4G169
C01B 3/40 (2006.01)	C01B 3/40	4H039
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2015-45475 (P2015-45475)
 (22) 出願日 平成27年3月9日 (2015.3.9)

特許法第30条第2項適用申請有り 第114回触媒討論会 討論会A予稿集、平成26年9月18日、一般社団法人 触媒学会 第114回触媒討論会、平成26年9月26日、広島大学 東広島キャンパス

(71) 出願人 501241645
 学校法人 工学院大学
 東京都新宿区西新宿1丁目24番2号
 (71) 出願人 591110241
 クラリアント触媒株式会社
 東京都文京区本駒込2丁目28番8号
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛冶澤 實
 (74) 代理人 100139527
 弁理士 上西 克礼
 (74) 代理人 100164781
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

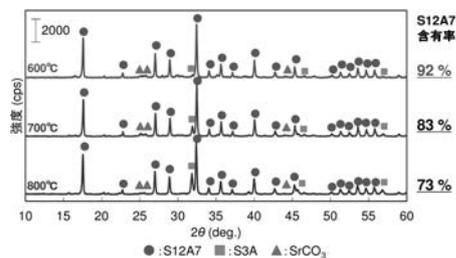
(54) 【発明の名称】 Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体上、好ましくは当該化合物を主成分とする担体上にRuが担持されたことを特徴とする炭化水素の水蒸気改質触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】水蒸気改質により水素を製造するための原料として、重質炭化水素及び/又は芳香族炭化水素を含む炭化水素、例えば灯油を使用した場合であっても、炭素析出が少なく、かつ、優れた活性と寿命を持つ炭化水素の水蒸気改質触媒の提供。

【解決手段】正電荷を帯びたケージ構造を有し、このケージ内に酸素陰イオンラジカルを包接しているMayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体と、前記担体に担持されたRuとを含む、炭化水素の水蒸気改質触媒。前記 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 又は/及び SrCO_3 との混晶であり、前記 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が担体の全重量に対して、50重量%以上であり、好ましくは80重量%以上であり、Ru担持量が0.1~5.0重量%である炭化水素の水蒸気改質触媒。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体と、前記担体に担持されたRuを含む、炭化水素の水蒸気改質触媒。

【請求項 2】

上記担体が、上記 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ または SrCO_3 との混晶であるか、あるいは上記 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および SrCO_3 との混晶である、請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

上記 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の含有量が、担体の全重量を基準として50重量%より大きい、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

10

【請求項 4】

上記 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の含有量が、担体の全重量を基準として80重量%より大きい、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 5】

Ru担持量が、担体の全重量を基準として金属換算で、0.1～5.0重量%である、請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【請求項 6】

担体に担持されたRuの原料が、Ru塩またはRu錯体である、請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の触媒。

20

【請求項 7】

ナフサ、ガソリン、灯油または軽油を水蒸気改質するための、請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素の水蒸気改質触媒に関する。さらに詳しくは、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体上、好ましくは当該化合物を主成分とする担体上にRuが担持された炭化水素の水蒸気改質触媒に関する。

【背景技術】

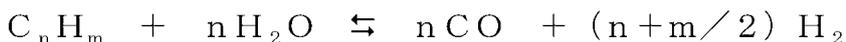
30

【0002】

近年、水素は燃焼すると水しか発生せず、地球環境の保全という観点からクリーンなエネルギー媒体として期待されており、最近では、燃料電池の燃料として注目されている。このような燃料としての水素の製造方法としてはこれまでに様々なものが知られている。そのうちの最も重要な方法として、メタンなどの炭化水素(C_nH_m)と水蒸気との反応により水素及び一酸化炭素を製造する方法がある。その反応式は次の式で示され、水蒸気改質反応と呼ばれている。

【0003】

【化 1】



40

【0004】

その水蒸気改質用触媒としてNi/ Al_2O_3 触媒などが工業的に利用されている。ただし、Ni触媒上では水蒸気改質反応中に未改質の炭化水素に由来する炭素析出が生じやすく、大量の水蒸気(スチーム)を触媒に導入して炭素析出を抑制し活性劣化を防いでいる。一方で、大量のスチームを改質器に投入することはエネルギー効率の観点からも、また、経済性の観点からも望ましくない。この問題を回避するために、低スチーム/カーボン比でも炭素析出が少なく、優れた活性と寿命を示すNiに白金族元素を共存させた触媒(特許文献1)、Rh(特許文献2)やRu(特許文献3)を活性点とした触媒の研究が行われている。これらは、活性点側から性能向上を目指したものであるが、担体側から性能向上を図った試みもなされている。例えば、酸素ラジカル発現物質である $12\text{CaO} \cdot$

50

7 Al₂O₃ (Mayenite) 化合物や Mayenite 構造を持つ 12 SrO · 7 Al₂O₃ 化合物を担体とした Ni 触媒 (非特許文献 1) である。非特許文献 1 では、Ni 担持量を 5 重量%とした場合のトルエンの水蒸気改質活性は、Ni / 12 SrO · 7 Al₂O₃ > Ni / 12 CaO · 7 Al₂O₃ と報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2011 - 206726 号公報

【特許文献 2】特開 2013 - 103149 号公報

【特許文献 3】特開 2009 - 148688 号公報

【特許文献 4】特開 2003 - 238149 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】廃棄物資源循環学会第 22 回研究発表会 予稿集 (2011) 鈴木憲司 (名古屋大学)、李 春山 (中国化学院 過程工程研究所)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記の様に様々な触媒が検討されているが、未だ炭素析出が少なく、かつ、優れた活性と寿命を持つ炭化水素の水蒸気改質触媒は存在しない。本発明は、この問題を鑑みてなされたものであって、その目的は炭素析出が少なく、かつ、優れた活性と寿命を持つ炭化水素の水蒸気改質触媒を提供することにある。

【0008】

本発明の他の目的は、水蒸気改質により水素を製造するための原料として、重質炭化水素および/または芳香族炭化水素を含む炭化水素、例えば灯油を使用した場合であっても、炭素析出を抑制し、優れた活性を達成できる水蒸気改質触媒を提供することである。

【0009】

本発明の他の目的は、以下の記載から明らかとなる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、Mayenite 構造を有する 12 SrO · 7 Al₂O₃ 化合物を含む担体上、好ましくは当該化合物を主成分とする担体上に Ru (ルテニウム) を担持し触媒とすることで、上記課題が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の水蒸気改質触媒は、Mayenite 構造を有する 12 SrO · 7 Al₂O₃ 化合物を含む担体上、好ましくは当該化合物を主成分とする担体上に Ru が担持されていることを特徴とする。

【0011】

すなわち本発明は、以下に関する：

1. Mayenite 構造を有する 12 SrO · 7 Al₂O₃ 化合物を含む担体と、前記担体に担持された Ru とを含む、炭化水素の水蒸気改質触媒。

2. 上記担体が、上記 12 SrO · 7 Al₂O₃ と 3 SrO · Al₂O₃ または SrCO₃ との混晶であるか、あるいは上記 12 SrO · 7 Al₂O₃ と 3 SrO · Al₂O₃ および SrCO₃ との混晶である、上記 1 に記載の触媒。

3. 上記 12 SrO · 7 Al₂O₃ 化合物の含有量が、担体の全重量を基準として 50 重量%より大きい、上記 1 または 2 に記載の触媒。

4. 上記 12 SrO · 7 Al₂O₃ 化合物の含有量が、担体の全重量を基準として 80 重量%より大きい、上記 1 または 2 に記載の触媒。

5. Ru 担持量が、担体の全重量を基準として金属換算で、0.1 ~ 5.0 重量%である、上記 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の触媒。

6. 担体に担持された Ru の原料が、Ru 塩または Ru 錯体である、上記 1 ~ 5 のいずれ

10

20

30

40

50

か1つに記載の触媒。

7. ナフサ、ガソリン、灯油または軽油を水蒸気改質するための、上記1～6のいずれか1つに記載の触媒。

8. 炭化水素を水蒸気改質するための、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体と前記担体に担持されたRuとを含む触媒の使用。

9. Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体と前記担体に担持されたRuとを含む触媒に、炭化水素およびスチームを接触させることを含む、水素を製造する方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体上、好ましくは当該化合物を主成分とする担体上にRuを担持し触媒とすることで、炭化水素の水蒸気改質反応において炭素析出を抑制し、優れた活性と寿命を得ることが出来る。

【0013】

また、当該触媒により、水蒸気改質反応において、重質炭化水素および/または芳香族炭化水素を含む炭化水素、例えば灯油を原料として使用した場合であっても、炭素析出を抑制し、優れた活性を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物に関して3つの異なる純度を有する本発明の担体のXRDプロファイルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明による炭化水素の水蒸気改質触媒は、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を有する担体上、好ましくは当該化合物を主成分とする担体上にRuを担持し触媒とすることで、炭化水素の水蒸気改質反応において炭素析出を抑制し、優れた活性と寿命を得ることが出来る。

【0016】

すなわち、本発明の水蒸気改質触媒は、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体と、前記担体に担持されたRuとを含む。

【0017】

ここで、Mayenite(マイエナイト)構造とは、Mayenite($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$:C12A7)の結晶と同形の結晶構造を指すものとして広く知られており、当該構造は、Mayeniteと同じく、正電荷を帯びたケージ構造を有し、このケージ内に酸素陰イオンラジカルを包接している。このようなMayenite構造を有する化合物はまた、Mayenite型化合物(マイエナイト型化合物)とも呼ばれる。

【0018】

本発明の改質触媒で使用される担体は、このようなMayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物(S12A7)を含み、当該化合物がMayenite構造を有することは、X線回折法(使用X線CuK α)によって確認することができる。

【0019】

図1に、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物に関して3つの異なる純度を有する本発明の担体のXRDプロファイルを示す。

【0020】

上記のMayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、細野等の合成方法(特許文献4)に従って製造することができ、当該方法に従って製造することが好適であるが、上記化合物の製造方法はこれに限定されるものではない。

【0021】

簡単に説明すると、上記 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物は、例えば、特許文献4の記

10

20

30

40

50

載に従い、出発原料としてSr（ストロンチウム）含有化合物とAl（アルミニウム）含有化合物をSrとAlの原子当量比で12：14に含む混合物を用い、焼成温度500以上で、水蒸気圧を 10^{-3} 気圧以下しか含まず、酸素分圧0.2気圧以上の雰囲気下で固相反応させることによって、製造することができる。

【0022】

ここで、ストロンチウム含有化合物としては、例えば炭酸ストロンチウムまたは水酸化ストロンチウムを、アルミニウム含有化合物としては、例えば - アルミナまたは水酸化アルミニウムを出発原料とすることができる。

【0023】

本発明では、例えばこのようにして製造した化合物を担体として使用するが、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体合成時にその生成物は、上記化合物単独での結晶ともなり得るが、通常、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （以後、これを「 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （Mayenite相）」とも呼ぶ）と $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ （S3A）または SrCO_3 との2種類の混晶、あるいは、それら3種類の混晶となる。本発明では、この混晶中の $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （Mayenite相）の存在割合が高い場合、例えば、50重量%より大きい場合、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、例えば90重量%以上である場合に、高い活性と高い炭素析出抑制効果が得られ、本発明の担体として好適であることが見出された。

10

【0024】

従って、本発明の1つの実施態様において、上記担体はMayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を主成分とし、すなわち、上記担体におけるMayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の含有量は、担体の全重量を基準として50重量%より大きい。また、本発明の他の好ましい実施態様において、上記担体におけるMayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の含有量は、担体の全重量を基準として、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、例えば90重量%以上である。

20

【0025】

本発明の水蒸気改質触媒は、活性金属としてRu（ルテニウム）を含み、これは上記担体に担持されている。

【0026】

なお、本発明の改質触媒は、本発明の効果を損なわない限り、Ru以外の活性金属を含むことができる。そのような金属としては白金族元素、遷移金属元素などが挙げられ、例えばRh（ロジウム）、Co（コバルト）などが例示される。しかしながら、Ru以外の他の活性金属を含む場合、当該他の活性金属によっては炭素析出やアンモニア発生等の副作用を伴うおそれがあるため、そのような場合にはその量は少量であることが好ましい。従って、本発明の1つの実施態様において、Ru以外の活性金属の含有量は、金属換算で活性金属全重量の10重量%未満、より好ましくは5重量%未満、特に好ましくは1重量%未満であること、例えばRu以外の金属は実質的に含まれないことが好ましい。本発明の他の好ましい実施態様において、本発明の改質触媒は、活性金属としてRuのみを含む。

30

40

【0027】

また、本発明の1つの好ましい実施態様において、本発明の改質触媒は、炭素析出増加防止等の観点から、Niを実質的に含まないか、触媒に含まれるNiの量が、担体の全重量を基準として金属換算で5重量部未満、好ましくは0.5重量部未満、より好ましくは0.2重量部未満、特に好ましくは0.1重量部未満である。

【0028】

本発明の1つの実施態様において、Ru担持量は、担体の全重量を基準として金属換算で、0.1～10.0重量%であることができ、例えば0.2～8.0重量%、0.3～6.0重量%、0.4～4.0重量%、0.5～3.0重量%であることができる。本発明の改質触媒におけるRu担持量は、特に、担体の全重量を基準として金属換算で0.1

50

～ 5.0 重量%、より好ましくは 0.1～3.0 重量%であることが好ましい。これは、0.1 重量%以上の担持量において特に十分な水蒸気改質活性を得ることができ、3.0 重量%以下の担持量において触媒活性が減少することなく、かつ触媒としての価格も高くなりすぎずに経済性を維持できるためである。

【0029】

また、本発明においては、改質触媒における Ru 担持量が小さくても十分な触媒活性を発揮できること、および、このような小さい担持量の中でも、Ru 担持量が 2.0 重量%のときに最大活性が得られることも見出された。従って、本発明の 1つの態様において、上記の Ru 担持量は、担体の全重量を基準として金属換算で 0.5～3.0 重量%、好ましくは 1.0～2.5 重量%、例えば 1.5～2.5 重量%であることができる。

10

【0030】

なお、上記改質触媒は、上記担体と上記活性金属のみからなることができるが、本発明の効果を損なわない範囲で、上記担体および活性金属の他に例えばバインダー、シリカ等を含むこともできる。

【0031】

本発明における上記水蒸気改質触媒は、例えば、以下の方法によって製造することができる。

【0032】

上記改質用触媒は、上記担体に Ru を担持させることにより得られる。上記担体に Ru を担持する方法としては、例えば、通常の場合、ポアフィリング (pore-filling) 法、物理混合法などを採用できる。ここでポアフィリング法とは、予め担体の細孔容積を測定しておき、これと同じ容積分の金属塩溶液を含浸する事で金属を担持する手法である。また、物理混合法とは、担体と金属前駆体の粉末をメノウ乳鉢などですり潰しながら混合することで金属を担持する手法である。含浸法またはポアフィリング法では、Ru 前駆体としての Ru 化合物を、例えばエタノールまたはアセトンの溶媒に溶解させた溶液を用いることができる。いずれの Ru の担持方法においても、Ru 前駆体、すなわち、担体に担持される Ru が由来する原料としては、 $RuCl_3$ 等に代表される塩類、 $Ru(NO_3)_3$ に代表される硝酸塩類、 $(NH_4)_4RuCl_2$ に代表されるアンミン錯体、 $Ru(PPh_3)_3Cl_2$ に代表されるフォスフィン錯体類などが好適である。担持回数は 1 回であってもよいし、2 回以上であってもよい。Ru を担持した後、得られた触媒前駆体を乾燥工程に付すことができる。当該乾燥工程では、加熱乾燥や真空乾燥を適用することができる。一例としては、空気雰囲気下、あるいは窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下、温度 100 以上で 2 時間以上乾燥する方法が挙げられる。乾燥後に、必要に応じて、還元処理や金属固定化処理あるいは焼成を施すことにより、本発明の触媒を得ることができる。例えば、焼成方法としては、400 以上 800 以下であれば担体に十分に固定化できる。焼成時間は、30 分以上が好ましく、1 時間以上がより好ましい。

20

30

【0033】

なお、本発明においては、上記担体製造時の焼成温度によって、得られる担体中の $12SrO \cdot 7Al_2O_3$ (Mayenite 相) の含有量が変わること、具体的には、焼成温度が 800 の場合に比べて、焼成温度が 700 の場合に上記含有量が増加し、焼成温度が 600 の場合にはさらに上記含有量が増加することが見出された。

40

【0034】

従って、本発明の 1つの実施態様において、本発明は、以下の工程：

(a) 出発原料として Sr (ストロンチウム) 含有化合物と Al (アルミニウム) 含有化合物を含む混合物を用い、850 以下の焼成温度、好ましくは 750 以下、より好ましくは 650 以下の焼成温度で固相反応させることにより、Mayenite 構造を有する $12SrO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物を含む担体を得ること、および

(b) 得られた上記担体に、Ru を担持させること、

を含む、上記水蒸気改質触媒を製造する方法に関する。なお、当該方法の工程 (a) における焼成温度の下限については、焼成が可能な温度であれば特に限定はされないが、例え

50

ば500 であることができる。

【0035】

本発明の触媒を用いて、炭化水素を改質し、水素や合成ガスを製造することができる。

【0036】

具体的には、上記改質用触媒を有する水蒸気改質器において、上記改質用触媒に炭化水素およびスチームを接触させることにより、水素ガス（典型的には、水素および一酸化炭素を含む合成ガス）を製造することができる。

【0037】

上記の水蒸気改質器としては、例えば、固定床流通反応器、流動床反応器等を用いることができる。反応器の形状は、適宜選択することができ、例えば、円筒状、平板状のものが用いられる。

10

【0038】

従って、本発明の1つの態様において、本発明は、炭化水素を水蒸気改質するための、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体と前記担体に担持されたRuを含む触媒の使用に関する。

【0039】

また、本発明の他の実施態様において、本発明は、Mayenite構造を有する $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を含む担体と前記担体に担持されたRuを含む触媒に、炭化水素およびスチームを接触させることを含む、水素を製造する方法に関する。

【0040】

20

改質反応により水素を製造するための原料となる炭化水素としては、これらに限定はされないが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、天然ガス、LPガスなどの常温で気体状態の炭化水素、ならびに、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油などの常温で液体状態の石油系炭化水素を使用することができる。好ましくは、上記炭化水素は、ナフサ、ガソリン、灯油または軽油である。中でも、灯油は比較的安価であり、さらに輸送・貯蔵において取扱いやすい。従って、上記炭化水素は、特に好ましくは灯油である。灯油等の重質炭化水素と芳香族炭化水素を含む原料は、改質反応性が低く、炭素析出による触媒劣化が問題となるが、本発明では、上記触媒が、重質炭化水素や芳香族炭化水素のモデル物質としてのドデカンやトルエンの水蒸気改質においても、炭素析出を抑制し、優れた活性と寿命を達成できることが見出された。

30

【0041】

従って、本発明の1つの好ましい実施態様において、水素を製造するための炭化水素は、重質炭化水素および/または芳香族炭化水素を含む炭化水素である。ここで、重質炭化水素としては、例えば、炭素数9~18のアルカン類、例えばn-ノナン、n-デカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-トリデカン、n-テトラデカン、n-ペンタデカン、n-ヘキサデカン、n-ヘプタデカン、n-オクタデカン等が挙げられ、芳香族炭化水素としては、例えばアルキルベンゼン類、ナフテノベンゼン類、ジナフテノベンゼン類、ナフタレン類、例えば、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン等が挙げられる。本発明の別の好ましい実施態様において、水素を製造するための炭化水素は、ナフサ、ガソリン、灯油または軽油、特に好ましくは灯油である。

40

【0042】

上記炭化水素は、水蒸気改質の前に、必要に応じて脱硫等の前処理を施すこともできる。

【0043】

水蒸気改質処理において、反応温度は、500~1200、好ましくは550~1000 であることができ、その反応圧力は、1~40 kg/cm²、例えば5~30 kg/cm² であることができる。また、反応を固定床方式で行う場合のガス空間速度(GHSV)は、好ましくは500~60000 hr⁻¹、より好ましくは1000~50000 hr⁻¹ である。

【0044】

50

炭化水素に対するスチーム使用割合については、スチーム/カーボン比(S/C)で表現され、上記炭化水素中の炭素1モル当り、水蒸気0.5~5モル、好ましくは1~3モル、更に好ましくは2~2.7モルであることができる。

【実施例】

【0045】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0046】

A. 本発明によるRu/12SrO·7Al₂O₃触媒と既報の触媒との活性の比較

A-1. 触媒調製方法

(実施例1)

本発明によるRu/12SrO·7Al₂O₃(Mayenite構造を有する12SrO·7Al₂O₃化合物を含む担体にRuを担持した触媒)は以下の方法で調製した。具体的には、水酸化ストロンチウムとγ-アルミナを12.24:7(Sr/Al=12.24:14)で混合した原料粉末を、アルコール中で混合し、湿性窒素中で焼成し固相反応させ、その後室温まで約25/分の速度で強制冷却した。ここで、焼成温度は600とした。得られた生成物がMayenite構造を有することをX線回折法(使用X線CuKα)により確認するとともに(図1)、生成物である12SrO·7Al₂O₃、3SrO·Al₂O₃、SrCO₃混晶中の12SrO·7Al₂O₃(Mayenite相)純度を、X線回折法における12SrO·7Al₂O₃(Mayenite相)に帰属される2θ=32.3°の回折線強度、3SrO·Al₂O₃に帰属される2θ=31.8°の回折線強度、SrCO₃に帰属される2θ=25.1°の回折線強度等から求めた。以下にその詳細を示す。

【0047】

【数1】

$$\text{S12A7含有率}(\%) = \frac{\text{S12A7相の3強線の強度}}{\text{すべての各結晶相の3強線の強度の和}} \times 100$$

【0048】

【表1】

結晶相	2θ(deg.)*		
	1	2	3
S12A7	32.3	17.5	27.0
3SrO·Al ₂ O ₃ (S3A)	31.8	56.8	45.9
SrCO ₃	25.1	25.7	44.0

*使用X線: Cu Kα

【0049】

この様にして求めた本担体の12SrO·7Al₂O₃(Mayenite相)純度は92重量%であった。

【0050】

この12SrO·7Al₂O₃(Mayenite相)純度92重量%の12SrO·7Al₂O₃担体に、エタノールにRuCl₃を溶解させた混合溶液を含浸することで触媒前駆体を得た。Ru含浸量は、担体の全重量を基準として金属換算で、0.5重量%とした。その前駆体を蒸発乾固後、100℃で16時間乾燥を行い、その後、空气中で600℃で1時間焼成して実施例1の炭化水素の水蒸気改質触媒を得た。

【0051】

(比較例1)

非特許文献1で最も活性が高いとされる $\text{Ni} / 12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ を比較試料とした。本触媒は以下の方法で調製した。担体である $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は実施例1と同様に合成した。 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (Mayenite相)純度は92重量%であった。この担体に $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を含浸させることで触媒前駆体を得た。 Ni 含浸量は最大活性が得られる5重量% (担体の全重量を基準とする金属換算)とした。その前駆体を100で16時間乾燥を行い、その後、空气中で600で1時間焼成して比較例1の触媒を得た。

【0052】

(比較例2)

ズードケミー社の工業用 $\text{Ru} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (商品名RUA)も比較試料とした。 Ru 担持量は、担体の全重量を基準として金属換算で、2.0重量%であった。これを比較例2の炭化水素の水蒸気改質触媒とした。

【0053】

(比較例3)

実施例1における $\text{Ru} / 12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体の優位性を確認する為、 $\text{Ru} / 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を比較試料とした。 $\text{Ru} / 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は以下の方法で調製した。担体である $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ は特許文献4に従い合成した。この $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体に、エタノールに RuCl_3 を溶解させた混合溶液を含浸することで触媒前駆体を得た。 Ru 含浸量は担体の全重量を基準として金属換算で0.5重量%とした。その前駆体を蒸発乾固後、100で16時間乾燥を行い、その後、空气中で600で1時間焼成して比較例3の炭化水素の水蒸気改質触媒を得た。

【0054】

A-2. 水蒸気改質活性と炭素析出量の測定方法

触媒の性能試験は、常圧の固定床流通反応試験装置で行った。性能試験に先立ち各触媒を純 H_2 中で600で1時間前処理した。炭化水素には炭素析出が起きやすいトルエンを用いた。反応は600、水蒸気/炭素比=2.0 mol/mol、触媒重量/トルエン比=13.5 g/h mol⁻¹の条件で行った。反応時間は180分とした。ガス分析はFID型ガスクロマトグラフで行った。活性は次式で示されるトルエン転化率で見積もった。

【0055】

トルエン転化率 (%) =

$$\frac{(\text{入口トルエン濃度}) - (\text{出口トルエン濃度})}{(\text{入口トルエン濃度})} \times 100$$

【0056】

炭素析出量は、反応後の試料をTG-DTA装置に移し替え、空气中で昇温することで見積もった。

【0057】

A-3. 水蒸気改質活性と炭素析出量の測定結果

表1は、A-1で述べた各触媒の活性と炭素析出量をまとめたものである。本発明による実施例1では、50.9%のトルエン転化率が得られ、炭素析出は起こっていないことが確認された。

【0058】

比較例1では、実施例1と同一の $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (Mayenite相)純度92重量%の担体に5.0重量%の Ni が担持されている。比較例1の触媒のトルエン転化率は49.2%であり、実施例1の活性(50.9%)とほぼ同じであったが、30.3 mg-C/g-cat.の炭素が析出していた。これらの結果より、 Ru は Ni よりも水蒸気改質活性が高く、かつ、炭素を析出させないという耐コーキング性にも優れていることが明らかとなった。

【0059】

10

20

30

40

50

比較例 2 の工業用 Ru / Al₂O₃ 触媒は、炭素析出は起こらなかったものの、トルエン転化率 27.2% しか示さず低活性であった。比較例 2 の Ru 担持量は 2.0 重量% であり、実施例 1 の本発明による Ru / 12SrO · 7Al₂O₃ 触媒のそれは 0.5 重量% である。Ru 担持量の低い本発明による Ru / 12SrO · 7Al₂O₃ 触媒が、Ru 担持量の高い Ru / Al₂O₃ よりも高い活性を示すことは、Al₂O₃ に対する 12SrO · 7Al₂O₃ (Mayenite 相) 担体の優位性を明確に示している。

【0060】

比較例 3 の Ru / 12CaO · 7Al₂O₃ 触媒は、炭素析出は認められなかったものの、9.1% のトルエン転化率しか示さなかった。本発明による実施例 1 の Ru / 12SrO · 7Al₂O₃ 触媒は 50.9% の転化率を示しており、先の比較例 2 の結果も考え合わせると、Ru と 12SrO · 7Al₂O₃ (Mayenite 相) の組み合わせが高活性でかつ炭素を析出させない特異な組み合わせであることが明らかである。

表 1

【0061】

【表 2】

サンプル	活性金属	金属担持量 / 重量%	担体	180 分後のトルエン転化率 / %	炭素析出量 / mg-C/g-cat
実施例 1	Ru	0.5	12SrO · 7Al ₂ O ₃ (92 重量%*)	50.9	0.0
比較例 1	Ni	5.0	12SrO · 7Al ₂ O ₃ (92 重量%*)	49.2	30.3
比較例 2	Ru	2.0	Al ₂ O ₃	27.2	0.0
比較例 3	Ru	0.5	12CaO · 7Al ₂ O ₃	9.1	0.0

*12SrO · 7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度

【0062】

B. Ru / 12SrO · 7Al₂O₃ 触媒における Ru 原料の影響と Ru 含有量の最適化
B-1. 触媒調製方法

【0063】

(実施例 2)

実施例 1 と同様に 12SrO · 7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度 92 重量% の 12SrO · 7Al₂O₃ 担体を合成した。この担体に、エタノールに RuCl₃ を溶解させた混合溶液を含浸することで触媒前駆体を得た。Ru 含浸量は、担体の全重量を基準として金属換算で、1.0 重量% とした。その前駆体を蒸発乾固後、100 で 16 時間乾燥を行い、その後、空气中で 600 で 1 時間焼成して実施例 2 の炭化水素の水蒸気改質触媒を得た。

【0064】

(実施例 3)

実施例 1 と同様に 12SrO · 7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度 92 重量% の 12SrO · 7Al₂O₃ 担体を合成した。この担体に、エタノールに RuCl₃ を溶解させた混合溶液を含浸することで触媒前駆体を得た。Ru 含浸量は、担体の全重量を基準として金属換算で、2.0 重量% とした。その前駆体を蒸発乾固後、100 で 16 時間乾燥を行い、その後、空气中で 600 で 1 時間焼成して実施例 3 の炭化水素の水蒸気改質触媒を得た。

【0065】

(実施例 4)

実施例 1 と同様に 12SrO · 7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度 92 重量% の 12SrO · 7Al₂O₃ 担体を合成した。この担体に、エタノールに RuCl₃ を溶解させた混合溶液を含浸することで触媒前駆体を得た。Ru 含浸量は、担体の全重量を基準として金属換算で、3.0 重量% とした。その前駆体を蒸発乾固後、100 で 16 時間

乾燥を行い、その後、空气中で600 で1時間焼成して実施例4の炭化水素の水蒸気改質触媒を得た。

【0066】

(実施例5)

実施例1と同様に $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (Mayenite相)純度92重量%の $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体を合成した。この担体に、 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ を混合し、めのう乳鉢で0.5時間すり潰し触媒前駆体を得た。Ru含浸量は、担体の全重量を基準として金属換算で、1.0重量%とした。この試料を N_2 中で600 で1時間焼成して実施例5の炭化水素の水蒸気改質触媒を得た。

【0067】

B-2. 水蒸気改質活性の測定方法

触媒の性能試験は、常圧の固定床流通反応試験装置で行った。性能試験に先立ち表2記載の実施例1から4の触媒を純 H_2 中で600 で1時間前処理した。実施例5の触媒では純 N_2 中で600 で1時間前処理した。炭化水素にはトルエン(C_7H_8)を用いた。反応は600、水蒸気/炭素比=2.0 mol/mol、充填触媒量と単位時間当たりのトルエン供給量(モル)の比が、触媒重量/トルエン比=7.0または14.0 g h mol^{-1} 、 $\text{N}_2 / (\text{C}_7\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}) = 0.25 \text{ mol/mol}$ の条件で行った。反応時間は30分とした。ガス分析はFID型ガスクロマトグラフで行った。活性は次式で示されるトルエン転化率で見積もった。

【0068】

トルエン転化率(%) =

$$\frac{((\text{入口トルエン濃度}) - (\text{出口トルエン濃度}))}{(\text{入口トルエン濃度})} \times 100$$

【0069】

B-3. 水蒸気改質活性の測定結果

上記の実施例1から5の活性試験結果を表2にまとめた。初めに、Ru原料を変化させた場合の影響を実施例2と5の比較から検討した。両試料Ru担持量は共に1.0重量%である。Ru Cl_3 原料を用いた実施例2のトルエン転化率は36.1%、 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 原料を用いた実施例5のそれは触媒重量/トルエン比=7.0 g h mol^{-1} 、すなわち触媒量が半分にもかかわらず、34.2重量%であった。このことから、種々のRu塩類や錯体のなかでも、特に $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ が本触媒の原料として好適であることが分かった。

【0070】

次に、Ru担持量の最適化検討を行った。表2の実施例1から4の結果より、Ru担持量には最適値が存在し、最大活性は2.0重量%で得られることが明らかである。この結果より、本発明によるRu担持量の最適値は0.5重量%~3重量%とした。

表2

【0071】

10

20

30

【表 3】

サンプル	Ru 原料	Ru 担持量 / 重量%	担体	30 分後のトルエン 転化率 / %
実施例 1	RuCl ₃	0.5	12SrO・7Al ₂ O ₃ (92 重量%*)	19.4**
実施例 2	RuCl ₃	1.0	12SrO・7Al ₂ O ₃ (92 重量%*)	36.1**
実施例 3	RuCl ₃	2.0	12SrO・7Al ₂ O ₃ (92 重量%*)	56.0**
実施例 4	RuCl ₃	3.0	12SrO・7Al ₂ O ₃ (92 重量%*)	41.1**
実施例 5	Ru(PPh ₃) ₃ Cl ₂	1.0	12SrO・7Al ₂ O ₃ (92 重量%*)	34.2***

*12SrO・7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度

** 触媒重量/トルエン比=14.0 g h mol⁻¹

*** 触媒重量/トルエン比=7.0 g h mol⁻¹

【0072】

C. 水蒸気改質活性に与える 12SrO・7Al₂O₃ 純度の影響

C-1. 触媒調製方法

12SrO・7Al₂O₃ 担体中の 12SrO・7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度は 12SrO・7Al₂O₃ 担体合成時の焼成温度を変化させることで制御した。詳細を以下に記す。

【0073】

(実施例 6)

担体である 12SrO・7Al₂O₃ は実施例 1 と同様に合成した。先の実施例 1 から 5 の焼成温度は 600 であったが、実施例 6 ではこれを 700 とした。この様にして合成した担体の 12SrO・7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度は 83 重量%であった。

【0074】

この 12SrO・7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度 83 重量%の 12SrO・7Al₂O₃ 担体に、エタノールに RuCl₃ を溶解させた混合溶液を含浸することで触媒前駆体を得た。Ru 含浸量は担体の全重量を基準として金属換算で 0.5 重量%とした。その前駆体を蒸発乾固後、100 で 16 時間乾燥を行い、その後、空气中で 600 で 1 時間焼成して実施例 6 の炭化水素の水蒸気改質触媒を得た。

【0075】

(実施例 7)

担体である 12SrO・7Al₂O₃ は実施例 1 と同様に合成した。実施例 7 では焼成温度を 800 とした。この様にして合成した担体の 12SrO・7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度は 73 重量%であった。

【0076】

この 12SrO・7Al₂O₃ (Mayenite 相) 純度 73 重量%の 12SrO・7Al₂O₃ 担体に、エタノールに RuCl₃ を溶解させた混合溶液を含浸することで触媒前駆体を得た。Ru 含浸量は担体の全重量を基準として金属換算で 0.5 重量%とした。その前駆体を蒸発乾固後、100 で 16 時間乾燥を行い、その後、空气中で 600 で 1 時間焼成して実施例 7 の炭化水素の水蒸気改質触媒を得た。

【0077】

C-2. 水蒸気改質活性の測定方法

触媒の性能試験は、常圧の固定床流通反応試験装置で行った。性能試験に先立ち触媒を純 H₂ 中で 600 で 1 時間前処理した。炭化水素にはドデカン (C₁₂H₂₆) を用い

10

20

30

40

50

た。反応は600、水蒸気/炭素比 = 3.0 mol/mol、スチームとドデカン合計SV = 40000 h⁻¹、N₂ / (C₁₂H₂₆ + H₂O)比 = 0.125 mol/molの条件で行った。反応時間は180分とした。ガス分析はFID型ガスクロマトグラフで行った。活性は次式で示されるドデカン転化率で見積もった。

【0078】

ドデカン転化率(%) =

$$\frac{(\text{入口ドデカン濃度}) - (\text{出口ドデカン濃度})}{(\text{入口ドデカン濃度})} \times 100$$

【0079】

C-3. 水蒸気改質活性の測定結果

実施例1、6、7と比較例2の触媒の活性試験結果を表3にまとめた。12SrO・7Al₂O₃(Mayenite相)純度が増加するに従いドデカン転化率が急激に増加することが分かった。この結果は、高い炭化水素の水蒸気改質活性を得るためには、高い12SrO・7Al₂O₃(Mayenite相)純度が必須であることを示している。

【0080】

比較例2の工業触媒のドデカン転化率は32.3%であり、Ru担持量の大きな相違があるにも拘わらず、実施例1、6および7の触媒はこれと同等かそれ以上の性能を有していた。この結果より、本発明における2SrO・7Al₂O₃(Mayenite相)純度の好適値は70%以上、特に好ましくは80重量%以上、例えば90%以上であるとした。

表3

【0081】

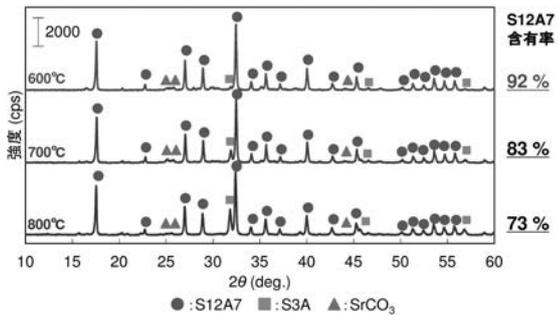
【表4】

サンプル	Ru 担持量 / 重量%	担体	12SrO・7Al ₂ O ₃ (Mayenite 相)純度 / 重量%	180 分後のドデカン 転化率 / %
実施例 1	0.5	12SrO・7Al ₂ O ₃	92	61.1
実施例 6	0.5	12SrO・7Al ₂ O ₃	83	54.5
実施例 7	0.5	12SrO・7Al ₂ O ₃	73	30.5
比較例 2	2.0	Al ₂ O ₃		32.3

【0082】

以上で述べたA、B、Cの実験結果から、Ruと12SrO・7Al₂O₃(Mayenite相)純度が70重量%以上、特に80重量%以上の高純度12SrO・7Al₂O₃担体との組み合わせが炭化水素の水蒸気改質反応において特に高活性であり、かつ、炭素を析出させない特異な組み合わせであることを発見した。加えて、Ru担持時のRu原料として種々のRu塩やRu錯体が好適であること、Ru担持量を0.5wt%~3.0重量%とすることで触媒性能と経済性の双方を特に良好に満足することを発見した。これらの発見に基づき本発明がなされた。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 哲

埼玉県さいたま市南区内谷6丁目3-5-111

(72)発明者 奥村 和

東京都八王子市中野町2-6-5番地の1 工学院大学内

(72)発明者 飯田 肇

東京都八王子市中野町2-6-5番地の1 工学院大学内

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA04 EA06 EC03 EC05 EC08

4G169 AA01 AA03 AA08 BB06A BB06B BB16A BB16B BC12A BC12B BC16A

BC16B BC70A BC70B CC17 DA06 EC22X EC22Y EC25 ED08 FA02

FB14 FB30 FB44 FB77 FC02 FC08

4H039 CA99 CK20