

(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2007-203129

(P2007-203129A)

(43) 公開日 平成19年8月16日(2007.8.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 37/00 (2006.01)	BO1J 37/00 A	4G140
CO1B 3/40 (2006.01)	CO1B 3/40	4G169
CO1B 3/48 (2006.01)	CO1B 3/48	
BO1J 35/08 (2006.01)	BO1J 35/08 A	
BO1J 23/755 (2006.01)	BO1J 23/74 321M	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-21524 (P2006-21524)
 (22) 出願日 平成18年1月30日 (2006.1.30)

(71) 出願人 304023994
 国立大学法人山梨大学
 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
 (74) 代理人 100119297
 弁理士 田中 正男
 (72) 発明者 山下 壽生
 山梨県甲府市武田4丁目3-11 国立大
 学法人山梨大学内
 (72) 発明者 渡辺 政廣
 山梨県甲府市武田4丁目3-11 国立大
 学法人山梨大学内
 Fターム(参考) 4G140 EA02 EA03 EA06 EB34 EB36
 EC02 EC03 EC04 EC05 EC08

最終頁に続く

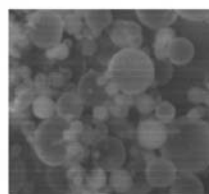
(54) 【発明の名称】 微粒子触媒の製造方法、微粒子触媒、及び改質装置

(57) 【要約】

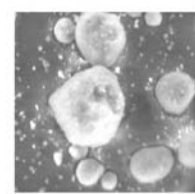
【課題】 高活性で長寿命な触媒を得るとともに、低コストで触媒を製造可能な方法を提供することにある。また、低温運転可能な改質触媒装置を提供することにある。

【解決手段】 触媒活性成分を含む水溶液を直径が30 μm以下の液滴とし、酸素含有量が5%以下のアルゴンキャリアガスにより大気圧下でプラズマ炎中に導入し、平均粒径が10 μm以下の微粒子触媒を製造することを特徴とする。この製造方法によれば、水に可溶性な塩類を原料にするため、分子レベルで均一に混ざり合った触媒成分をプラズマ炎で瞬時に熱分解させるため、粒子全体が均一で且つ粒径の一定な微粒子触媒が得られる。

【選択図】 図3



実施例 1



比較例 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒活性成分を含む水溶液を直径が30 μ m以下の液滴とし、酸素含有量が5%以下のアルゴンキャリアガスにより大気圧下でプラズマ炎中に導入し、平均粒径が10 μ m以下の微粒子触媒を製造することを特徴とする微粒子触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記微粒子触媒は中空であることを特徴とする請求項 1 に記載の微粒子触媒の製造方法。

【請求項 3】

前記微粒子触媒は、水蒸気改質反応、又はシフト反応、又は一酸化炭素の酸化反応に使用するものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の微粒子触媒の製造方法。 10

【請求項 4】

前記水蒸気改質反应用触媒の製造に使用する前記触媒活性成分は、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれた少なくとも1種とMg、Al、Si、Ti、Zr、Ba、Laから選ばれた少なくとも1種の担体成分を含有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の微粒子触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記シフト反应用触媒の製造に使用する前記触媒活性成分はCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれた少なくとも1種と、Mg、Al、Si、Ti、Zr、Ba、Laから選ばれた少なくとも1種の担体成分を含有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の微粒子触媒の製造方法。 20

【請求項 6】

前記一酸化炭素の酸化反应用触媒の製造に使用する前記触媒活性成分は、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれた少なくとも1種と、Al、Si、Ti、Zrから選ばれた少なくとも1種の担体成分を含有することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の微粒子触媒の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれかの方法により製造したことを特徴とする水素製造用微粒子触媒。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の微粒子触媒をハニカム状、粒状、円柱状などの支持体にコーティングしたことを特徴とする水素製造用触媒。 30

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の水素製造用触媒を備えた改質装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルコール、メタン、灯油等の炭化水素燃料を水蒸気改質反応によって燃料電池用水素に転換するための、水蒸気改質反応 シフト反応 CO選択反応からなるプロセスに適した水蒸気改質用微粒子触媒、シフト反应用微粒子触媒、及び一酸化炭素の選択酸化用微粒子触媒の製造方法、微粒子触媒、及これを備えた改質装置に関するものである。 40

【背景技術】

【0002】

水素は、これまで大型化学プラントで大量に製造されている。例えばメタンを原料とする場合は水蒸気との反応により、下記の式に示す2段の化学反応によって、1モルのメタンから4モルの水素ガスが作られている。

【0003】

水蒸気改質反応： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$

シフト反応： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

【0004】

家庭用、自動車用等に用いられる固体高分子形燃料電池(PEFC)に使用する水素製造装置は、大型プラントで用いられている上記水蒸気改質反応 シフト反応が技術的に確立されているので、これを利用することが考えられている。しかし、PEFC用としての水素製造装置は、小型化、軽量化、低コスト化、耐久性、可搬性であることが求められる。特に、改質触媒、シフト触媒では更なる高性能化や耐久性向上や機械的強度の向上が望まれている。

【0005】

更に、改質 シフト反応により得られた水素中には一酸化炭素(CO)が約1%程度含まれており、このままPEFCに使用すると電極の劣化を起こして性能が低下する問題がある。そこで、下記の式で示すように酸素で酸化して、一酸化炭素濃度を10ppm以下に除去するため

10

【0006】

CO除去反応： $CO + 1/2O_2 = CO_2$

【0007】

この場合、重要なのは大過剰の水素中で一酸化炭素のみを選択的に酸化除去することであり、CO選択酸化活性が高いことが必須となる。

【0008】

以上の1)水蒸気改質反応、2)シフト反応、3)CO除去反応工程からなる燃料電池用水素製造装置の概念図を図1に示す。

【0009】

従来触媒の製造方法は、原料溶液から触媒成分を液相沈殿させる方法、又はアルミナ担体などに活性成分を含浸して乾燥-焼成する方法が一般的である。液相沈殿法の場合、成分毎に沈殿させる物質のpHが異なるため、必ずしも製造された触媒の組成が意図した組成にならないことが多い。また十分に攪拌を行わないと不均一な組成になる、あるいはpH調整剤により十分な触媒活性が得られていないという問題がある。更に水を大量に使用するので水処理の問題がありコスト高になることが避けられない。

20

【0010】

一方、含浸法はアルミナのような多孔質物質の吸水性を利用して触媒活性成分を担持する方法であるが、この場合、吸水率が常に一定ではないため触媒活性成分の分布が不均一となり、触媒性能が安定せず、生成した水素ガスの品質や触媒自体の耐久性に問題がある

30

【0011】

また、担体表面に活性成分が担持されているので、磨耗により活性成分が飛散しやすく、長期に渡って活性を維持するのが困難であるという問題がある。

【0012】

以上の液相沈殿法や含浸法の欠点に鑑み、近年では湿式法ではなく乾式法による触媒製造が試みられている。例えば特開平9-239274号発明では、貴金属含有複合酸化物の成分を含む溶液を、酸素を含むキャリアガスと共にプラズマフレーム中に噴霧し、複合酸化物微粒子を生成し、これを流動状態で触媒担体に吸着させる技術が開示されている。

【0013】

複合酸化物を形成するためには、プラズマフレーム中の酸素濃度を高くする必要があるが、周波数の高い領域でのプラズマの安定性が損なわれることが考えられる。更に製造した微粒子を別途担体に担持させるため、微粒子が担体上に均一に高分散されず、性能低下が考えられる。

40

【0014】

【特許文献1】特開平9-239274号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

そこで本発明の課題は、高活性で長寿命な触媒を得るとともに、低コストで触媒を製造

50

可能な方法を提供することにある。また、燃料電池用水素製造装置用の小型軽量化に適した触媒を提供することにある。更に、低温運転可能な改質触媒装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

(1)本発明の微粒子触媒は、触媒活性成分を含む水溶液を直径が30 μ m以下の液滴とし、酸素含有量が5%以下のアルゴンキャリアガスにより大気圧下でプラズマ炎中に導入し、平均粒径が10 μ m以下の微粒子触媒を製造することを特徴とする。この製造方法によれば、水に可溶性塩類を原料にするため、分子レベルで均一に混ざり合った触媒成分をプラズマ炎で瞬時に熱分解させるため、粒子全体が均一で且つ粒径の一定な微粒子触媒が得られる。

10

【0017】

(2)前記微粒子触媒は中空であることは好ましい。プラズマ炎中の合成では、触媒粒子の一部は中空であるという特長を持つことが分かった。即ち粒子を透過型電子顕微鏡で調べた結果(図1)、粒子の内部は触媒成分は含まず中空であることが明らかとなった。これは触媒成分が含まれる微粒液滴をプラズマ分解する場合、液滴は瞬時に高温になるため分解時に液滴の外側部分が分解して固体になるが、急速に冷却されるため、内部にある水蒸気が粒子内に閉じ込められて中空になるものと推定される。中空になることは、触媒反応が触媒表面近傍で起こることを考慮すると触媒として好都合であることが分かる。即ち、反応に使われる表面のみに均一な活性成分が存在するため活性が向上する、触媒単位体積当たりの重量が少なくなるので触媒装置全体が軽量化される等の利点を持つ。

20

【0018】

(3)前記微粒子触媒は、水蒸気改質反応、又はシフト反応、又は一酸化炭素の酸化反応に使用するものであることは好適である。従来のシフト触媒は触媒成分が酸化されて活性低下すること及び耐熱性に問題があった。これに対し本発明からなる触媒は高温の大気圧プラズマ炎中で瞬間的に複合化し、急速冷却により、非平衡状態での準安定な生成物となる。これにより酸素に対して反応性が低下し酸化されにくくなり、活性が維持される。更に酸性度の制御により炭素析出が抑制され、長寿命化が達成できる。

【0019】

(4)前記水蒸気改質反応用触媒の製造に使用する前記触媒活性成分は、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれた少なくとも1種とMg、Al、Si、Ti、Zr、Ba、Laから選ばれた少なくとも1種の担体成分を含有することは好適である。

30

【0020】

(5)前記シフト反応用触媒の製造に使用する前記触媒活性成分はCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれた少なくとも1種と、Mg、Al、Si、Ti、Zr、Ba、Laから選ばれた少なくとも1種の担体成分を含有することは好適である。

【0021】

(6)前記一酸化炭素の酸化反応用触媒の製造に使用する前記触媒活性成分は、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれた少なくとも1種と、Al、Si、Ti、Zrから選ばれた少なくとも1種の担体成分を含有することは好適である。

40

【0022】

(7)本発明は、(1)から(6)のいずれかの方法により製造した水素製造用微粒子触媒である。

【0023】

(8)前記微粒子触媒をハニカム状、粒状、円柱状などの支持体にコーティングすることは好ましい。

【0024】

(9)本発明は、(7)又は(8)に記載の水素製造用触媒を備えた改質装置である。

【発明の効果】

【0025】

50

本発明によれば、均一で活性が高く、微細な形状の触媒がきわめて容易に製造することができる。また、触媒成分が担体上に均一に高分散するため、触媒として高活性、安定性に優れ、可搬型から家庭用の燃料電池用水素を製造するのに好適な触媒を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明は、炭化水素燃料から水蒸気改質反応、シフト反応、CO除去反応により水素を製造する際の触媒反応に適した触媒成分が含まれている溶液を30 μ m以下の霧状の微細な液滴にし、該微細液滴を5%以下の酸素を添加したキャリアガスと共にプラズマ炎に導入し、熱分解又は熱分解と同時に酸化反応を促進し、10 μ m以下の微粒子触媒を製造すること

10

【0027】

微粒子で且つ多成分を含む微粒子触媒を製造する場合には、触媒成分が担体中に均一分散されていることが重要である。

【0028】

本発明の微粒子触媒の製造方法は、先ず、大気圧プラズマ分解をする際に、触媒成分を含む溶液を微細な液滴とする。これにより、粒径の直径が30 μ m以下の微粒子触媒を製造することができ、この結果触媒性能を著しく向上させることが出来る。

【0029】

複数の触媒活性成分を含み溶液から本発により微粒子触媒を製造すれば、これらの成分が混合されているのではなく、合金化された微粒子触媒となる。

20

【0030】

図2は本発明の微粒子触媒の製造装置である、大気圧プラズマ装置100の概略図である。なお、この装置ではマイクロ波プラズマを用いているが、これに限定されるものではなく、高周波プラズマを用いてもよい。

【0031】

アルゴンガスなどのプラズマを発生するガスをガス導入管1から導入し、流量計3により所定の流量にした後、石英製反応管9内のプラズマ発生部14に導入する。プラズマ発生器20の電源を入れてプラズマを発生させる。必要に応じて酸素などの酸化性ガスを導入管2から導入し流量計4により所定の流量にした後、ガス混合器5で混合する。

30

【0032】

これらのガスは超音波噴霧器7により触媒成分の原料溶液8が入っている原料溶液用容器6からの霧状の微粒液滴16を同伴してプラズマ発生部14に送られる。尚、原料溶液が入っている原料溶液用容器6と超音波噴霧器7は水槽内21に設置されている。

【0033】

プラズマ発生部14に送られた微粒液滴16は、ここで熱分解及び/又は熱分解と酸化反応により、触媒微粒子18となる。生成した触媒微粒子18は水が充填されている微粒子トラップ容器22内で捕集される。この水は循環ポンプ15でトラップ内を循環させる。

【0034】

触媒原料の分解生成物である微粒子以外のガス状生成物は水トラップの場合は水に吸収、除去され大気中には放出されない。最終的に得られた触媒微粒子18をバルブ17から取り出し回収する。回収後水洗乾燥して完成触媒を得る。

40

【0035】

触媒活性成分が含まれる原料溶液は、改質触媒の場合、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれた少なくとも1種以上とMg、Al、Si、Ti、Zr、Ba、Laの少なくとも1種以上からなる混合溶液であることが好ましい。

【0036】

シフト触媒はCr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれた少なくとも1種と、Mg、Al、Si、Ti、Zr、Ba、Laから選ばれた少なくとも1種の担体成分を含有する混合溶液、CO除去触媒はRu、Rh、Pd、Ir、Ptから選ばれた少なくとも1種と、Al、Si、Ti

50

、Zrから選ばれた少なくとも1種の担体成分を含有する混合溶液であることが好ましい。なお、これらの元素を含む原料としては水に可溶性の塩であれば、これらに限定されるものではない。即ち硝酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、臭化物、リン酸塩、シュウ酸塩などを溶液にして用いればよい。例えばニッケルの場合、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、臭化ニッケル、ヘキサアンミンニッケル塩化物などを用いることも可能である。

【0037】

上記溶液を霧状の微細液滴にする方法として、超音波噴霧器や加圧スプレー方式が好適である。液滴の径は $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $50\mu\text{m}$ 以上の液滴の場合は分解生成物が $10\mu\text{m}$ 以下の微粒子にならないためである。なお、望ましくは液滴径は $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

10

【0038】

触媒原料の微粒液滴を大気圧プラズマ発生装置に導入するためのキャリアガスとしてAr及び又はAr- O_2 からなるガスを使用することが好ましい。キャリアガスは単に噴霧液滴をプラズマ発生部に導入するためだけでなく、プラズマ発生ガスとしての働きをするためである。

【0039】

即ちArは電離しやすく、安定にプラズマ状態になるので好適だからである。また、Arは安定なプラズマ状態にするために必要であるが、分解生成物をより酸化状態にする場合には、噴霧液滴の水だけでは十分に酸化されないため、 O_2 を導入することが好ましい。しかし O_2 濃度が5%以上になるとプラズマの安定性が悪く、プラズマ炎が消滅しやすくなることに注意が必要である。 O_2 濃度は5%以下であることが好ましい。大気圧プラズマ源としては、高周波プラズマ及びマイクロ波プラズマが好適である。周波数としては10MHz~50G Hzが好適である。

20

【0040】

本発明の噴霧プラズマ分解法で製造した微粒触媒の使用方法を以下に説明する。固定床反応器では上述したように、粉状触媒をプレス成型機や打錠機を用いて所望の形状にして用いることが出来る。最も好ましいのは圧力損失が少なく、機械的強度に優れ、粉塵等の飛散を抑制することが可能な、ハニカム状や粒状、球状、円柱状等のセラミック製支持体に本発明からなる微粉末をコーティングして用いることである。ハニカム支持体としてはコーゼライト、アルミナ等の酸化物系やステンレス系の金属ハニカム等がある。

30

【0041】

本発明において触媒成分が2種類以上の場合、それぞれの成分が単独で存在するか又は複合化して存在するかは、プラズマ分解する際の製造条件により決まる。例えば金属同士が結合する合金触媒や酸化物同士が結合する複合酸化物はプラズマガスとして前者はArのみ、後者はAr- O_2 を使用し(但し O_2 濃度は5%以下)、プラズマ温度を調節することにより可能である。勿論それぞれを単独物質で存在させることも可能である。単独で存在させるか、合金又は複合酸化物にするかは触媒活性の観点から決定される。

【0042】

例えば改質触媒を製造する際、Ni溶液とAlの混合溶液を使用して、本発明の噴霧プラズマ方式で反応させた場合、NiとAlの複合酸化物である NiAl_2O_4 の生成が認められている。また、実施例で示したようにCO除去触媒に用いる貴金属の混合溶液ではPtとRuのように金属同士が結合してPt-Ru合金を形成させることが可能である。この場合、従来の沈殿法や含浸法に比べ、前述したように均一組成で微粒子に出来るため触媒活性としては高いものが出る。改質触媒の場合、Niが通常活性点となるが、本発明のプラズマ合成ではNiと同時に耐熱性の高い NiAl_2O_4 の生成により、Niを高分散状態に維持するため高温耐熱性が発現するものと推定される。

40

【0043】

更に本発明からなる触媒を詳細に調べた結果、触媒粒子の一部は中空であるという特長を持つことが分かった。即ち粒子を透過型電子顕微鏡で調べた結果、粒子の内部は触媒成

50

分は含まず気泡からなることが明らかとなった。これはプラズマ合成では、瞬時に高温になるため分解時に水蒸気が粒子内に閉じ込められ且つ急速に冷却されるためと推定される。中空になることは、触媒反応が触媒表面近傍で起こることを考慮すると触媒として好都合であることが分かる。即ち、反応に使われる表面のみに均一な活性成分が存在するため活性が向上する、触媒単位体積当たりの重量が少なくなるので触媒装置全体が軽量化される等の利点を持つ。

【実施例 1】

【0044】

本実施例は、大気圧でのマイクロ波プラズマ装置(出力約1kW、2.5GHz)を用いて、メタン(CH_4)の水蒸気改質触媒を製造した。触媒活性化成分として硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を熱分解後に30%NiO-70% Al_2O_3 になるように調製した混合溶液100ccを、図2に示す原料溶液用容器6に入れた。次いでガス導入管1からアルゴンガスを流量計3で5L/分に設定して系内に導入した。プラズマ装置の電源を投入しアルゴンプラズマを発生させた。次いで循環ポンプ15の電源を入れ、微粒子トラップ内に水をシャワー方式で滴下するようにした。最後に超音波霧化器7(周波数2.4MHz)の電源を投入し、触媒成分が溶解した溶液を約 $3\mu\text{m}$ の微細液滴とした。大気圧プラズマによる熱分解終了後、微粒子トラップ容器22内に捕集された微粒子触媒をバルブ17を開いて採取し、ろ過、乾燥してNi-アルミナから成る触媒を得た。

10

【0045】

比較例1として従来の含浸触媒を製造した。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を焼成後30%NiO-70% Al_2O_3 水となるよう調製した溶液を、十分乾燥したアルミナ粉末に含浸し、一晚放置した。次いで150の乾燥器中で乾燥し、700の電気炉中で2時間焼成し完成触媒を得た。

20

【0046】

以上のようにして製造した実施例1及び比較例1の触媒について、電子顕微鏡写真で観察した結果を図3に示す。実施例1の触媒の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ 以下である。一方、比較例1の触媒粒子径は、使用したアルミナの粒子径の数十ミクロンメートルである。

図4に、図3に示した球状の粒子を、乳鉢にてすりつぶした時の電子顕微鏡写真を示す。約100nmの厚さの壁からなる中空粒子であることが分かる。また壁の外側にはNiと思われる粒子が分散しており、球の内側の壁にはNi粒子は存在していないことが分かる。このようにプラズマ炎中で合成した触媒粒子は中空からなる球状触媒であることが確認された。

30

【実施例 2】

【0047】

本実施例では実施例1と同様、メタンの水蒸気改質触媒を製造したが、キャリアガスとしてアルゴンに加え、酸化ガスである酸素をこれに混合した。尚、酸素濃度は4.5%とした。ガス導入管1からアルゴンガス、ガス導入管2から酸素ガスを導入し、実施例1と同様にしてNi-アルミナから成る微粒子触媒を得た。

【実施例 3】

【0048】

本実施例では酸素濃度を2%にした以外は実施例3と同様にしてNi-アルミナ触媒を得た。

40

【実施例 4】

【0049】

本実施例では大気圧プラズマ源として、高周波プラズマ装置(出力約1Kw,周波数13.6MHz)を用いること以外は実施例1と全く同様である。

【0050】

得られた触媒粉末をプレス機にて1.2~2mmの粒状にし、実施例1及び2で説明したものと同一図4の活性評価装置を用いて、同条件でメタンの水蒸気改質性能を測定した。

【0051】

実施例1~4と比較例1で調製した微粒子触媒について、メタンの水蒸気改質反応に対

50

する性能評価を行った。図5に性能評価に用いた固定床式常圧流通装置を示す。本装置を用いて、一定温度におけるメタンの転化率を求め、触媒活性の指標とした。転化率は所定温度において、反応管入口・出口のメタン濃度を測定し、以下の式から転化率を求めた。

【0052】

$$\text{転化率} = (\text{反応管入口CH}_4\text{量} - \text{反応管出口CH}_4\text{量}) / \text{反応管入口CH}_4\text{量}$$

【0053】

測定方法を以下に示す。まず、本発明からなる微粒子触媒あるいは比較例1の含浸触媒70mgを直径6mmの石英製反応管40に充填し、熱電対37を反応管の外壁に固定し、電気炉39にセットした。窒素ガス30を流しながら500及び600に昇温し、次いで水素ガス29を1時間導入して触媒を還元した。還元後、反応ガスであるメタンボンベ27及び窒素ボンベ28をメタン濃度10%、流量70ml/minになるよう流量調整する。このガスをマントルヒーター34で加温されている水35にバブリングすることにより水蒸気を触媒36に導入した。反応後のガスを水トラップ器41で水分を除いた後、ガスクロマトグラフィー42で分析し、製造した水素、一酸化炭素の量及びメタンの入口、出口量からメタン転化率を求め、触媒活性の評価を行った。尚、水蒸気/炭素=2.5である。

10

【0054】

表1にその結果を示す。尚、反応温度は500、600である。表1はメタン転化率が高い程触媒活性は優れていること示している。また、平衡到達率とは、熱力学データからメタン転化率を理論的に求めた値に対する実験値の割合を示し、これが1であれば理論値に達していることを示す。

20

【0055】

【表1】

触媒	活性	メタン転化率 (%)		600°Cでの 平衡到達率 (-)
		反応温度 500°C	反応温度 600°C	
実施例	1	55	85	0.94
実施例	2	60	90	1.0
実施例	3	58	85	0.94
実施例	4	50	80	0.85
比較例	1	35	72	0.78

30

【0056】

表1に示すように、本発明からなる実施例1～4の触媒は、比較例1の触媒に比べ、メタン転化率は高く且つ平衡到達率は1に近いことが分かる。なお、予備実験でアルゴンガスに添加する酸素量を5%より多くした場合、得られた触媒のメタン転化率は、比較例1のものより高く性能的には良いが、プラズマの安定性が悪く、しばしばプラズマ炎が消えてしまう現象が起こり、実用的ではないことを分かった。従って酸素濃度は5%以下とした。

40

【0057】

以上の結果、本発明の触媒は従来触媒に比べ高活性を示すことは明らかとなった。

【実施例5】

【0058】

本実施例は実施例1で製造した粉末触媒を八ニカム担体にコーティングして、その水蒸気改質性能を調べた。アルミナゾルと実施例1の触媒粉末を水と混合してスラリー状態と

50

し、400セル/(インチ)²のハニカム担体にコーティングし600 で焼成し、ハニカム触媒を得た。触媒粉末のコーティング量は100g/L-ハニカムである。このハニカム触媒を図5に示した装置で、実施例1と同様にして、メタンの水蒸気改質性能を調べた。その結果、反応温度500 で40%、600 で75%であった。ハニカム触媒では粉末触媒に比べ、触媒の外表面積即ち活性点が少なくなるため活性は低くなるが、それでも比較例触媒に比べ性能は高い。本結果から、本発明からなる触媒を、ハニカム触媒として使用しても十分な性能を持つことが明らかとなった。

【実施例6】

【0059】

本実施例は噴霧液滴の液滴径を変化させた場合の活性に及ぼす影響を調べた
液滴径を3、30、50 μ mとして実施例1と同様にしてNi-アルミナから成る触媒を得た。これらの触媒を電子顕微鏡写真で観察した結果、粒子径は液滴径が3 μ mの場合2-4 μ m、20 μ mの場合7-10 μ m、30 μ mの場合13-15 μ mであった。これらの触媒を図4に示した固定床式常圧流通装置を用いて、実施例1と同様にして、一定の反応温度におけるメタンの転化率を求め、触媒活性を調べた。表2にその結果を示す。

10

【0060】

【表2】

触媒 粒子径	メタン転化率 (%)	
	反応温度500 $^{\circ}$ C	反応温度600 $^{\circ}$ C
2-4 μ m	53	82
7-10 μ m	51	79
13-15 μ m	31	62

20

30

【0061】

本表から分かるように、触媒の粒子径が10 μ m以上になると、メタンの転化率は急激に低下している。これは粒子径が大きくなると、幾何学的外表面積が減少するのに伴い、活性点が減少するためである。この結果から、液滴径を30 μ m以下にすることにより、触媒粒子を10 μ m以下にすることができ性能も高いことが分かった。

【実施例7】

【0062】

本実施例は実施例1のNi-アルミナ触媒にアルカリ金属のMg及び希土類元素のLaをそれぞれ添加し、固体酸性を制御して(この場合固体酸性を弱める)炭素析出を抑制する効果を調べた。

40

【0063】

硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を8.8g、硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を4.7g、硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を6.0gとを水100ccに溶解し十分混合する。この溶液を用いて実施例3と同様にしてNi-Mg-アルミナ触媒を製造した。

【0064】

同様にして硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を17.6g、硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を4.7g、硝酸ランタン $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.7gとを水100ccに溶解し十分混合する。この溶液を用いて実施例3と同様にしてNi-La-アルミナ触媒を製造した。

【0065】

50

炭素析出実験は実施例 4 で示した方法で、メタン転化率を測定した。実施例 4 では水蒸気/炭素=2.5であったが、本実験では水蒸気/炭素比を 2.0、1.8、1.6、1.4 と変化させた。その結果、実施例 1 の Ni-アルミナ触媒では 1.8、本実施例の Ni-La-アルミナ触媒では 1.6、Ni-Mg-アルミナ触媒では 1.4 にすると活性低下が認められる共に触媒層の圧力が高くなり反応ガスが流れなくなった。これは触媒表面に炭素が析出したためである。この実験結果から、Ni に Mg、La を添加すると、より少ない水蒸気量でも水蒸気改質反応が進み、炭素析出が抑制されることが明らかとなった。

【実施例 8】

【0066】

本実施例では、本発明からなる触媒について、シフト反応を行った場合の適用例を以下に示す。まず実施例 1 で製造した Ni-アルミナからなる触媒の性能を調べた。性能評価に用いた装置は図 5 で示したものと同一であり、ガス種をメタンの代わりに CO にした以外は基本的に同様である。性能評価は CO の転化率で示した。即ち、一定温度における CO の転化率を求め、触媒活性の指標とした。転化率は一定温度において、反応管入口・出口の CO 量を測定し、以下の式から転化率を求めた。

【0067】

$$\text{転化率} = (\text{反応管入口 CO 量} - \text{反応管出口 CO 量}) / \text{反応管入口 CO 量}$$

【0068】

反応ガスは 15% 一酸化炭素-窒素混合ガスを 70ml/min で 50℃ に加温してある水にバブリングして水蒸気を反応器に導入した。尚、反応温度は 350、400℃ とした。

【実施例 9】

【0069】

硝酸銅 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を 8.3g と硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とを 9.5g の水 100cc に溶解し、図 2 に示すマイクロ波プラズマ装置を用いて、実施例 1 と同様な方法で Cu-Zn 触媒を製造した。この触媒のシフト反応を実施例 8 と同様に測定した。

【実施例 10】

【0070】

硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 7.8g、硝酸第二鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 9.6g とを水 100cc に溶解し、図 2 に示すマイクロ波プラズマ装置を用いて、実施例 1 と同様な方法で Ni-Fe 触媒を製造した。この触媒のシフト反応活性を実施例 8 と同様に測定した。

【実施例 11】

【0071】

硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 5.3g、硝酸第二鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 6.9g、硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 10g とを水 100cc に溶解し、図 2 に示すマイクロ波プラズマ装置を用いて、実施例 1 と同様な方法で Ni-Fe-アルミナ触媒を製造した。この触媒のシフト反応活性を実施例 8 と同様に測定した。

【0072】

以上実施例 8 ~ 11 の触媒のシフト反応活性を表 3 に纏めて示した。

【0073】

10

20

30

【表 3】

触媒 \ 活性	CO転化率 (%)	
	反応温度350℃	反応温度400℃
実施例 8	65	92
実施例 9	45	75
実施例 10	72	94
実施例 11	75	97

10

【0074】

表3から明らかなようにいずれの触媒もCO転化率は高く、本発明からなる触媒はシフト反応に対して有効であることが明らかとなった。特に実施例8と実施例10、11を比較した場合、NiにFeを添加すると、活性は向上し複合化の効果が認められ、更にアルミナを添加するとNi、Feが高分散化され最も高活性を示した。

20

【実施例12】

【0075】

本実施例では貴金属系触媒の一つである白金触媒について、図2に示したマイクロ波プラズマ装置によって微粒子触媒を製造した。白金(Pt)を5%含むテトラアンミン白金ジクロライド($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$)溶液に硝酸アルミニウムを混合し、これをマイクロ波プラズマにより熱分解し、白金-アルミナからなる微粒子触媒を製造した。尚、白金含有量はアルミナに対して4wt%とした。

30

【実施例13】

【0076】

本実施例は、白金とルテニウム(Ru)の2種類の成分を含む触媒活性成分と硝酸アルミニウムを含む溶液を図2に示すマイクロ波プラズマ装置により熱分解し、微粒子触媒を製造した。白金を15%含む塩化白金酸(H_2PtCl_6)溶液と8.5%塩化ルテニウム($RuCl_2$)溶液を混合し、この溶液に硝酸アルミニウムを混合し、キャリアガスであるアルゴンガス-水素(5%)を用いてプラズマ装置でPt-Ru/アルミナからなる触媒を製造した。また白金及びルテニウムはアルミナに対していずれも2wt%とした。

【0077】

比較例2は従来技術である、テトラアンミン白金ジクロライド($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$)溶液を、アルミナ粉末に含浸し120℃で乾燥した後、600℃で焼成し完成触媒を得た。尚、白金含有量はアルミナに対して4wt%とした。

40

【0078】

以上実施例12、13及び比較例2の触媒を用いて、COの酸化除去性能を調べた。測定は図5で示した固定床式常圧流通装置と同様であり、ガス組成は1%CO-残空気。反応温度は150℃、200℃とした。表4にその結果を示す。

【0079】

【表 4】

触媒 \ 活性	CO除去率 (%)	
	反応温度150℃	反応温度200℃
実施例 12	65	82
実施例 13	70	88
比較例 2	55	73

10

【0080】

表 4 から明らかなように、本実施例の触媒は比較例触媒に比べ高いCO除去性能を持つことが分かる。

【産業上の利用可能性】

20

【0081】

本発明からなる触媒及びその製造方法を用いれば、アルコール、メタン、灯油等の炭化水素燃料を水蒸気改質反応 シフト反応 CO除去反応を効率的に行うことができることから、燃料電池用水素を製造する触媒としてきわめて有効である。また、COの選択的酸化触媒は、環境中の有害な一酸化炭素の除去にも効力を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図 1】燃料電池用水素製造装置の概念図である。

【図 2】本発明の一実施の形態である微粒子触媒製造装置のブロック図である。

【図 3】本発明からなる微粒子触媒の電子顕微鏡写真である。

30

【図 4】図 3 の微粒子触媒をすりつぶした時の電子顕微鏡写真である。

【図 5】触媒の活性評価装置のブロック図である。

【符号の説明】

【0083】

- 1, 2 ガス導入管
- 3, 4 流量計
- 5 ガス混合器
- 6 原料溶液
- 7 超音波霧化器
- 8 微細液滴
- 9 石英製反応管
- 10 ガス出口
- 11 循環水
- 12, 13 電極
- 14 プラズマ発生部
- 15 循環ポンプ
- 16 原料溶液用容器
- 17 バルブ
- 18 微粒子触媒
- 19 循環水出口

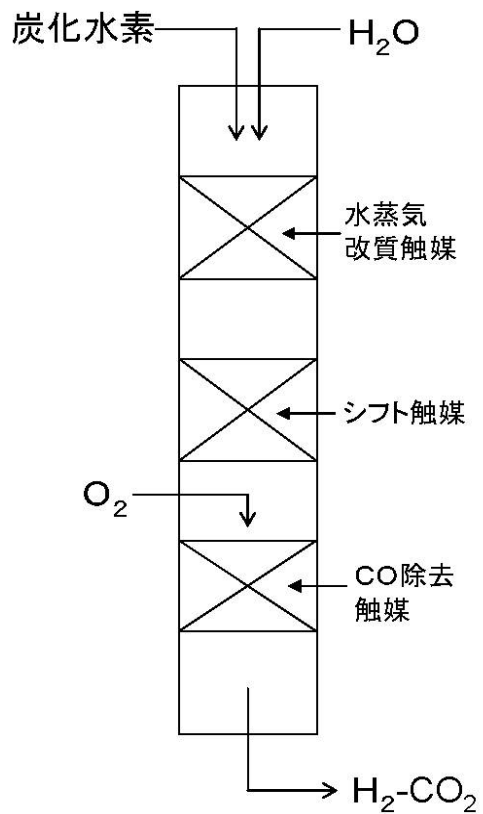
40

50

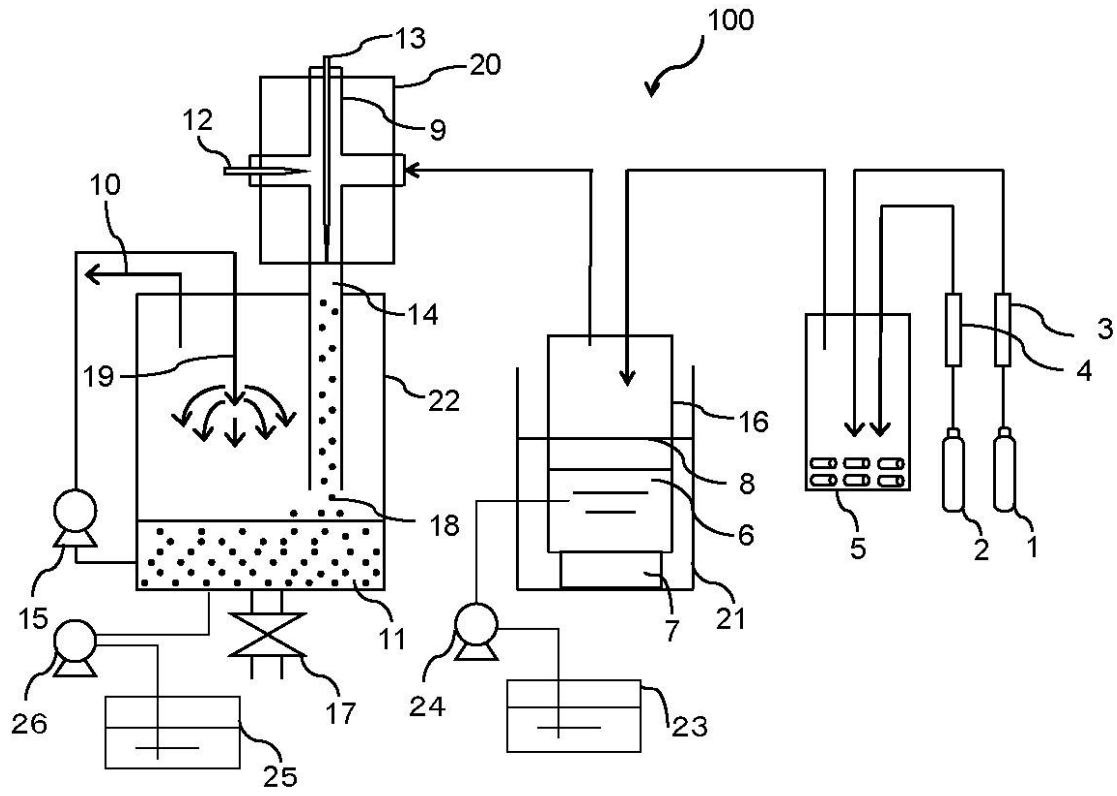
- 20 プラズマ発生器
- 21 水槽
- 22 微粒子トラップ容器
- 23 触媒原料タンク
- 24, 26 ポンプ
- 25 循環水タンク
- 27, 28, 29, 30 ガスポンベ
- 31, 32, 33 マスフローコントローラー
- 34 マントルヒーター
- 35 水
- 36 触媒
- 37 熱電対
- 38 温度調節器
- 39 電気炉
- 40 石英製反応管
- 41 水トラップ器
- 42 ガスクロマトグラフィー
- 43 排ガス

10

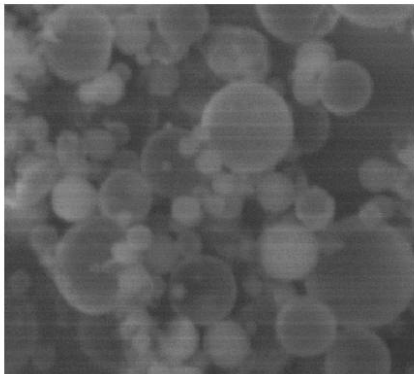
【図1】



【 図 2 】

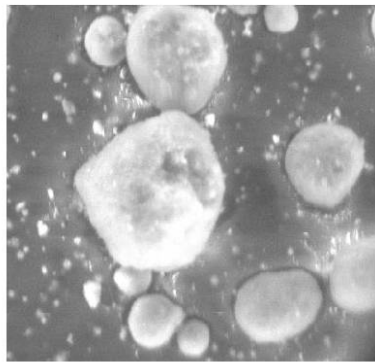


【 図 3 】



4 μ

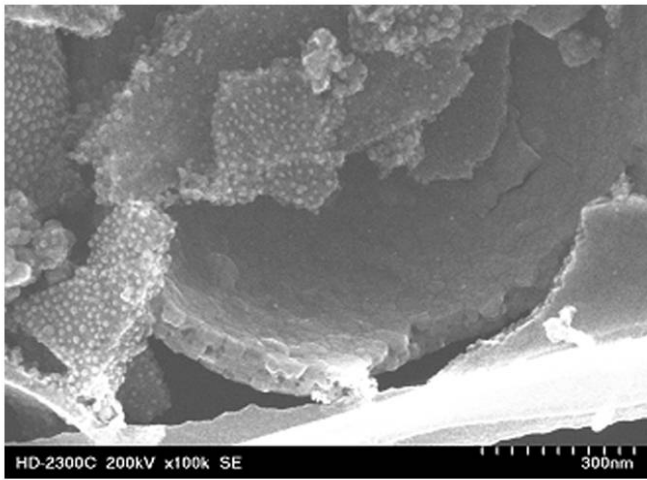
実施例 1



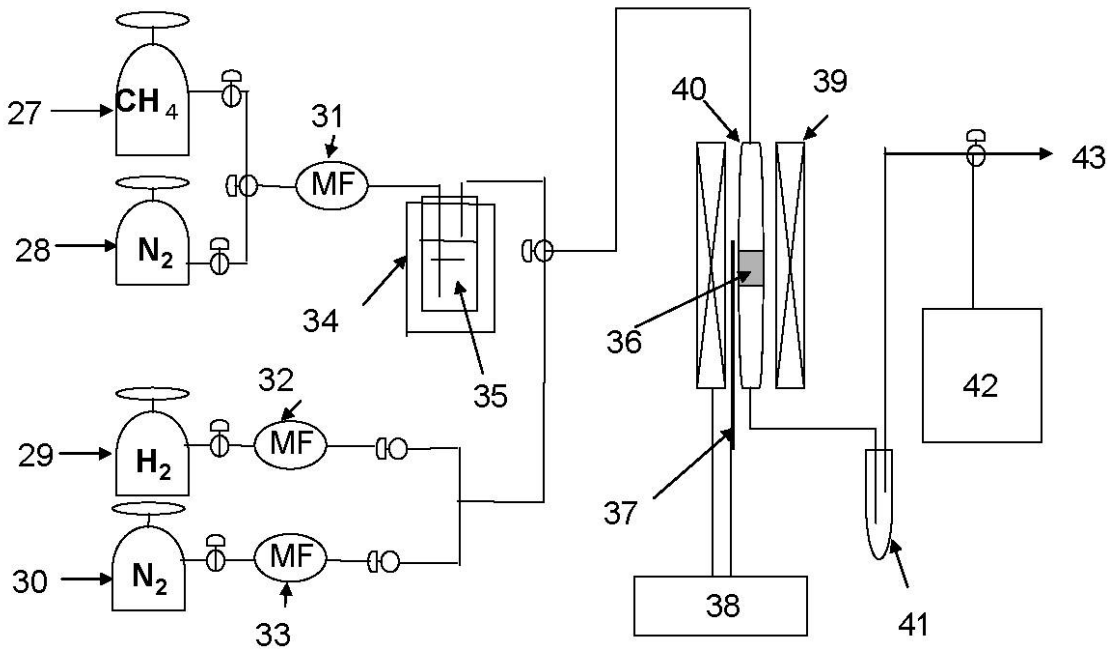
40 μ

比較例 1

【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/76	(2006.01)	B 0 1 J	23/76	M
B 0 1 J 23/80	(2006.01)	B 0 1 J	23/80	M
B 0 1 J 23/42	(2006.01)	B 0 1 J	23/42	M
B 0 1 J 23/46	(2006.01)	B 0 1 J	23/46	3 0 1 M

Fターム(参考) 4G169 AA02 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA04A BA05A BA06A BB02A
 BB02B BB04A BC13A BC31A BC31B BC35A BC35B BC42A BC42B BC58A
 BC62A BC66A BC66B BC67A BC68A BC68B BC70A BC70B BC71A BC72A
 BC74A BC75A BC75B CC17 CC25 CC26 EA01X EA01Y EB06 EB12Y
 EB18 EB18X EB18Y FA01 FB33 FB36 FB63 FB79