

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4608659号
(P4608659)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl.	F 1		
BO1J 23/755 (2006.01)	BO1J 23/74	3 2 1 M	
BO1J 23/75 (2006.01)	BO1J 23/74	3 1 1 M	
CO1B 3/40 (2006.01)	CO1B 3/40		

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-66930 (P2006-66930)	(73) 特許権者	304028726
(22) 出願日	平成18年3月13日 (2006.3.13)		国立大学法人 大分大学
(65) 公開番号	特開2006-289351 (P2006-289351A)		大分県大分市大字旦野原700番地
(43) 公開日	平成18年10月26日 (2006.10.26)	(72) 発明者	永岡 勝俊
審査請求日	平成18年9月20日 (2006.9.20)		大分県大分市大字旦野原700番地 国立
(31) 優先権主張番号	特願2005-76761 (P2005-76761)		大学法人 大分大学内
(32) 優先日	平成17年3月17日 (2005.3.17)	(72) 発明者	瀧田 祐作
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大分県大分市大字旦野原700番地 国立
			大学法人 大分大学内
		(72) 発明者	佐藤 勝俊
			大分県大分市大字旦野原700番地 国立
			大学法人 大分大学内
		(72) 発明者	西口 宏泰
			大分県大分市大字旦野原700番地 国立
			大学法人 大分大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接熱供給型炭化水素改質触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

pHを12以上に制御したNi, Coの少なくとも1種類または両方の活性金属アンミン錯体を含む水溶液をMgOと混合して表面活性金属数の多いMgO担持金属触媒に調製することを特徴とする直接熱供給型炭化水素改質触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、直接熱供給型炭化水素改質触媒の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー問題、環境問題を解決するために、クリーンで高効率な燃料電池システムの早期実用化が望まれている。

低温作動型の固体高分子形の燃料電池を想定した場合、燃料は水素である。そのため、必要に応じて脱硫操作を行った後に、メタン、メタンを主成分とする天然ガスやその他の炭化水素(プロパンガス、液化石油ガス、ガソリン、ディーゼル燃料、石油、灯油など)を触媒上で改質し、水素を含む生成ガスに転換する必要がある。燃料電池の発電効率を上げるためには、この改質により水素を製造する過程がキーステップの一つであり、低コストで、高活性、高耐久性を示す水素製造用触媒の開発が求められている。

これに対して中高温で作動する固体酸化物形燃料電池や熔融炭酸塩形燃料電池では炭化水

素がそのまま利用できるという特徴がある。しかしながら、この場合にも炭化水素では炭素析出が起りやすい、炭化水素を用いるよりも H_2 を用いたほうが発電しやすいなどの理由により、やはり炭化水素を改質するための安価で高性能な触媒が必要であることが多い。

炭化水素の改質方法としては部分酸化反応、スチーム改質反応、炭酸ガス改質反応、直接熱供給型改質反応がある。上記製造法のうち、直接熱供給型改質は発熱反応である部分酸化反応(もしくは完全燃焼)と吸熱反応であるスチーム改質反応や炭酸ガス改質反応を組み合わせたもので、例えば反応器の触媒層前半で完全燃焼が行われ、そこで生じた熱が反応器の触媒層後半に伝わり、吸熱反応である改質反応を促進する。そのためエネルギー効率の点において直接熱供給型改質は優れており、吸熱反応のみのスチーム改質反応と比較して反応速度も非常に速い。また、部分酸化反応のみの場合には完全酸化によりホットスポットが生成し爆発の危険性があるのに対し、直接熱供給型改質ではスチームの存在により爆発の危険性を低減できる。このような背景により、炭化水素の直接熱供給型改質による水素製造用触媒の開発が行われている。

炭化水素の改質反応は既に工業化されており、特にスチーム改質は広く行われており、生成ガスである合成ガス(CO/H_2)は、フィッシャー・トロプシュ合成などに用いられている。このようなプロセスではフィッシャー・トロプシュ合成が高圧反応であるためにスチーム改質反応も高圧で行われる。このような条件では炭素析出が起りやすいため、触媒活性よりも、炭素析出抑制能が必要であり、そのため活性自体はあまり高くない。そのため、改質反応で生成したガスを燃料電池で用いる場合には高活性触媒の開発が必要である。従来の用途では長期間にわたり運転が継続されたのに対し、燃料電池プロセスへの応用を想定すると、装置の起動停止が頻繁におこる場合がある。例えば、家庭用燃料電池では日中のみ、自動車では運転中のみに使用し、それ以外では装置を停止することが想定できる。この装置の起動停止に際し、改質ガス中の炭化水素の流通を止め、酸素や水蒸気を流しながら昇温や降温を行い、十分に炭化水素を改質できる温度のみで炭化水素を流通することが経済的であるが、特に高温において酸素や水蒸気で触媒金属の酸化が起りやすく、再起動時に H_2 による活性金属の再還元を行う必要や、装置停止時のガス雰囲気制御することにより触媒の酸化抑制を行う必要があり、装置の複雑化、高コスト化につながるという現状がある。

【特許文献1】特開2004 - 307236

【特許文献2】特開2003 - 104704

【特許文献3】特開2003 - 104705

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従来の触媒は、Niを含むものもあるが貴金属を含むことが多く、触媒が高コストであり、汎用化が困難であるという課題がある。この発明は上記のような課題を解決するためになされたものであり、高価な貴金属を含まず安価な非貴金属であるNi, Coの少なくとも1種類または両方を活性成分としたにも関わらず、炭化水素の直接熱供給型改質に高く安定した活性を示す触媒を得る製造方法を提供する。

【0004】

そこで本発明は水素製造用触媒として、安価な非貴金属であるNi, Coの少なくとも1種類または両方を活性金属とし、pHを中性付近以上に調整した活性金属前駆体を含む水溶液をMgOと混合することにより調製した、活性化処理後に表面活性金属数の多いMgO担持金属触媒が、pHが酸性である活性金属前駆体水溶液から調製した触媒と比して直接熱供給型炭化水素改質触媒として高い活性を示し、この発明した触媒が安定した活性を示すこと、燃料電池システムの起動停止を想定した際に必要な優れた酸化耐性を有することを明らかにし、本発明の完成にいたった。

【課題を解決するための手段】

【0005】

(1)、pHを12以上に制御したNi、Coの少なくとも1種類または両方の活性金属アンミン錯体を含む水溶液をMgOと混合して表面活性金属数の多いMgO担持金属触媒に調製することを特徴とする直接熱供給型炭化水素改質触媒の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明の方法で製造した触媒は、直接熱供給型炭化水素改質反応において高価な貴金属を含まず安価な非貴金属であるNi、Coの少なくとも1種類または両方を活性成分としたにも関わらず、表1、表2に示すごとく、高価な貴金属であるRhを含み高活性であることが知られている1wt%Rh/MgOと同程度、あるいはそれ以上の活性を示すものであり、また、改質装置の停止、再起動時に反応温度で触媒を空気にさらしても、担持した金属の再還元を行うことなく装置の停止前と同程度の活性を示すものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明において、直接熱供給型炭化水素改質触媒の一つの製造方法は、活性金属としてNi、Coの少なくとも1種類または両方を含み、これら活性金属前駆体をMgOに担持する際に、先ずpHを中性以上に制御した活性金属前駆体を含む水溶液を調製し、これをMgOと混合することにより、活性化処理後に表面活性金属量の多い高活性なMgO担持金属触媒を得るものである。

pHを中性以上に制御したNi、Coの少なくとも1種類または両方の活性金属前駆体を含む水溶液としては、活性金属前駆体を含む水溶液のpHを中性の値以上、好ましくは6.8以上にしたものであり、このことによりMgOと混合した際に酸による一部MgOの破壊が起こらず、活性化処理後に触媒表面に存在するNi数が増加すると推察している。活性金属前駆体を含む水溶液のpHが6.8未満の場合にpH制御に用いる塩基性物質としては特に制限はないが、活性化処理後までに触媒から完全に除かれるNH₃水溶液や、NH₃ガスによるバブリングなどが好ましい。さらに例えばNi(NO₃)₂・6H₂Oを活性金属前駆体として用いるとpH7.5~12未満ではNi(OH)₂の沈殿が存在するが、NH₃水溶液や、NH₃ガスによるバブリングの場合にはさらにpHを上げ12以上とするとNiがアンミン錯体を形成し再び溶解する。

20

そこで本発明において、直接熱供給型炭化水素改質触媒の他の一つの製造方法は、このような活性金属のアンミン錯体を含むpH調整済活性金属前駆体水溶液をMgOと混合すると活性金属の分散状態が向上し、活性化処理後に触媒表面に存在するNi数がさらに増加し、より好ましい。

30

本発明で用いる炭化水素としては、メタンやメタンを主成分とする天然ガスを除いた、室温付近で圧縮により容易に液化するC₃以上の炭化水素を主成分とするプロパンガス、液化石油ガス、ガソリン、軽油、石油、灯油、ナフサなどやその成分などである。しかしながら、炭化水素としてメタンやメタンを主成分とする天然ガスを用いることも可能である。また、改質反応は、炭化水素と水蒸気、空気、酸素、または二酸化炭素、またはこれらを組み合わせたものとの反応であるが、本発明では反応速度、安全性を考慮した直接熱供給型改質とよばれる炭化水素と、空気またはO₂、およびスチームやCO₂の混合物との反応を行い、炭化水素と、空気またはO₂、およびスチームの反応が好ましい。さらに酸素源として空気中のO₂を用いると、純O₂を得る際に必要なN₂とO₂の分離プロセスを省くことができ、そのコストを削減できるためより好ましい。

40

本発明の触媒は下記の手順例で調製することができる。

(1)、担体として用いるMgOとしては、特に制限は無く、MgO粉末を用いてもMgを含む塩(例えばMg(NO₃)₂・6H₂O)を塩基性物質でMg(OH)₂として沈殿させることなどにより得てもよい。好ましくはMgO粉末を用いる。

(2)、次にこの工程を省略し(3)に進んでもよいが、MgOを一旦焼成することが好ましい。焼成雰囲気は、空気、O₂、He等の流通下(Ar等不活性ガスで希釈されていてもよい)、または流通ガス無しの大気雰囲気下が好ましい。また焼成温度は、500~1200であり、より好ましくは700~1000である。この操作により、MgOの焼結度が高まり、反応前処理や、反応中のNiの焼結が抑制されると推察しているが、焼成温度が高すぎると焼結が進行し

50

すぎて、MgOの比表面積が非常に小さくなり好ましくない。

(3)、(1)で得られたMgOまたは(2)で得られた焼成済MgOに、Ni、Coの少なくとも1種類または両方を活性金属として担持させるために、いかなる活性金属前駆体を用いてもよい。活性金属の担持量(金属状活性金属の和/(活性金属酸化物+MgO))については0.5~50重量%、好ましくは1~40重量%、より好ましくは5~35重量%である。

これらの前駆体にはいかなるものを用いてもよいが、例えばNi(NO₃)₂6H₂OやCo(NO₃)₂6H₂Oを用いてよい。このような活性金属を担持させる方法として、例えば、含浸法を用いてよく、より具体的にはincipientwetness法や蒸発乾固法などで担持できる。特に蒸発乾固法が好ましい。そして本発明ではpHを中性の値以上に制御した活性金属前駆体を含む水溶液を調製し、MgOと混合することにより、活性金属前駆体をMgO上に担持する。このpH調整済活性金属前駆体水溶液の調製法に制限はなく、活性金属前駆体水溶液に塩基性物質を加えて調製してもよいし、塩基性物質の水溶液に活性金属前駆体を加え調製してもよい

。例えば、先ずNi(NO₃)₂6H₂Oに蒸留水を加え、Ni前駆体を含む水溶液を調製する。ここでNi前駆体を含む水溶液のpHを制御しないと、表面MgOの一部が酸により破壊され一旦イオン化し、その状態でNi前駆体が担持されるため、Niの一部がMgO粒子内部に侵入し、活性化処理後に触媒表面に存在するNi数が減少すると推察している(触媒調製比較例1触媒)

。これに対して、本発明ではNi前駆体水溶液に塩基性物質を加え、pHを中性以上、好ましくは6.8以上に調製し、pH調整済Ni前駆体水溶液を調製する。このことにより酸による表面MgOの破壊は起こらず、活性化処理後に触媒表面に存在するNi数が増加すると推察している(触媒調製例1触媒)。用いる塩基性物質としては特に制限はないが、活性化処理後

までに触媒から完全に除かれるNH₃水溶液や、NH₃ガスによるバブリングなどが好ましい。さらにpH7.5~12未満では緑白色のNi(OH)₂の沈殿が生成するが、NH₃水溶液や、NH₃ガスによるバブリングの場合にはさらにこれら塩基性物質を加えpHを12以上とするとNiがアンミン錯体を形成し再び完全に溶解し青色で透明な水溶液になる。このようなNiアンミン錯体を含むpH調整済Ni前駆体水溶液にMgOを加えるとNiの分散状態が向上し、活性化処理後に触媒表面に存在するNi数がさらに増加し、より好ましい(触媒調製例2触媒)。

溶媒の除去は、溶媒量が溶質量に対して少ないときは24時間の静置乾燥でよく、溶媒量が多ければ室温で攪拌した後に加熱攪拌をしてもよい。活性金属の混合物を担持する際に担持の順番に特に制限は無いが、これらを同時に担持すると、NiとCoが原子レベルで混合した触媒を調製できるため好ましい。

(4)、(3)で得られた触媒前駆体に含まれる陰イオンや配位子、塩基性成分であるNH₃などを焼成により除去する。具体的には、空気、O₂、He、の流通下(Ar等不活性ガスで希釈されていてもよい)、または流通ガス無しの大気雰囲気下で、陰イオンや配位子が除去できる温度まで加熱(重量分析法等で確認)し、その温度でそれらを完全に除去し終わるまで保持する。例えば、この温度は後述の実施例のNi硝酸塩では673K以上であった。焼成温度を高く設定し、長時間高温下で触媒前駆体を保持すると(例えば900、5時間)、粉末X線回折で明らかにNiがMgOに固溶化し難還元性になるため、活性化処理後に触媒表面に存在するNi量が減少し、好ましくない。

なお、これらの処理を行わず、次の活性化過程において、これら陰イオン、配位子を除去してもよい。このようにして得た触媒を必要に応じて成型することが好ましい。乾燥して得られた触媒を粉碎するか、または錠剤成型器を用いてタブレットにしてもよい。

また、(1)~(4)の各段階で得られた固体を蒸留水中に分散させ、そこに多孔質成形体を含浸するなどして、多孔質成形体に担持して用いてもよい。

(5)、次に、以上のようにして得た触媒を活性化するこの工程では触媒中の活性金属種を還元し、金属状態にする。そのため触媒にH₂処理(純H₂もしくは不活性ガスで希釈されたH₂)を施し金属状態にする。この際、Ni酸化物種はMgOとの相互作用が強いため、温度が高いほどNiの還元率は高くなるが、温度が高すぎるとMgOおよび金属Ni粒子の焼結により活性化処理後に触媒表面に存在するNi量は減少する。そのため、活性処理温度としては800から1000が好ましい。

(6)、直接熱供給型炭化水素改質において、上記触媒を単独で用いても、本特許に含まれ

10

20

30

40

50

る範囲で数種類の触媒を組み合わせ用いてもよい。またこれら触媒をアルミナ等の希釈剤と混合して用いてもよい。本触媒は直接熱供給型改質に使用するためのものであり、炭化水素と、空気またはO₂、およびスチーム、CO₂の混合物を改質ガスとして用いるが、炭化水素と、空気またはO₂、およびスチームの反応が好ましい。さらに酸素源として空気中のO₂を用いると、純O₂を得る際に必要なN₂とO₂の分離プロセスを省くことができ、そのコストを削減できるためより好ましい。反応温度は十分な炭化水素の転化率が得られる温度とするが、この温度は副生成物として生成するメタンを無視し、改質ガス、およびH₂,CO,CO₂,H₂Oを生成ガスとして化学平衡計算を行うことにより知ることができる。例えばn-ブタンを炭化水素とし反応例1に示した改質ガスを用いた場合にはソフトウェアHSCChemistry 4.1(OutokumpuResearchoy)により400 で、n-ブタン転化率98%以上であるという計算結果を得た。反応温度の上昇に伴い、反応速度は速くなるが、改質装置の起動停止を繰り返す場合に行う場合には、反応温度 = 起動停止時に触媒がO₂やH₂Oなどの酸化性ガスに触れる最高温度となることがあり、反応温度が高いほど触媒中の活性金属が酸化されMgOと固溶化し難還元性になりやすいので、温度は高すぎないほうがよい。また、H₂とCOやCO₂の反応でメタンが生成し、水素が消費される問題を解決するため、H₂分離膜を用い生成したH₂を速やかに反応系から除いてもよい。反応圧(供給ガスの合計圧)は0.01~3MPaであるが、高压では炭素の析出が起こり易いため好ましくは0.01~1MPa、さらにより好ましくは0.02~0.5MPaであり不活性ガスを希釈ガスとして用いてもよい。触媒床は固定床、移動床、流動床などから選択できるが、固定床が好ましい。

(7)、従来の用途では長期間にわたり運転が継続されたのに対し、燃料電池プロセスへの応用を想定し、改質器を水素ステーションや、家庭用燃料電池システム(固体高分子形燃料電池、固体酸化物形燃料電池など燃料電池の種類は問わない)内などで用いる場合、システムの起動停止に伴い、改質器の起動停止が頻繁に行われる場合がある。例えば、家庭用燃料電池では日中のみ、自動車では運転中のみで使用し、それ以外では装置を停止することが想定できる。この装置の起動停止に際し、改質ガス中の炭化水素の流通を止め、酸素や水蒸気を流しながら昇温や降温を行い、十分に炭化水素を改質できる温度のみで炭化水素を流通することが経済的であるが、従来の触媒では特に高温において酸素や水蒸気で触媒金属の酸化が起こりやすく、再起動時にH₂による活性金属の再還元(再活性化)を行う必要や、装置停止時のガス雰囲気制御することにより触媒の酸化抑制を行う必要があり、装置の複雑化や高コスト化につながる。これに対し、本発明では反応温度をあまり上げないことにより、活性金属の酸化をマイルドにする。さらに発明した触媒では活性化処理後に表面活性金属量が多い。これらのことにより改質ガス中の炭化水素により活性金属種が再還元されるため、複雑な装置や再活性化の必要が無いという利点がある。

【実施例】

【0008】

<触媒調製例1(20wt%Ni/MgO-1)>

担体としてMgO(触媒学会参照触媒500A)を用いた。焼成炉を用い、800 で5時間、空気焼成し焼成済MgOを得た。

0.3リットルビーカーで13.2gの硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂·6H₂O(和光純薬工業(株)))を蒸留水に溶解し全量を0.15 リットルとした。この時、この水溶液は緑色透明であった。ここにマイクロチューブポンプで25%アンモニア水溶液(和光純薬工業(株))を徐々に滴下しpHを上昇させた。最終的にpH7.0のpH調整済Ni前駆体水溶液(A)を得た。この時、この水溶液は緑色透明であった。

次にMgO 10gを秤り取り、pH調整済Ni前駆体水溶液(A)の入っているビーカーに加えた。12時間、この水溶液を室温で攪拌した後に、このビーカーを加熱攪拌し、水分を除去した。その後、オープン中、60 で24時間以上乾燥し触媒前駆体を得た。

触媒前駆体を磁製の乳鉢で粉碎し、パイレックス(登録商標)ガラス製の容器に入れ、横型管状炉にセットし、空気流通下で2 /分の昇温速度で450 まで加熱し、5時間保持し、室温まで自然冷却した。その後、錠剤成型器を用いて、528 kg/cm²でディスク成型した後に、金属メッシュを用いて0.18~0.25mmのペレット状に粉碎した。

< 触媒調製例2(20wt%Ni/MgO-2) >

最終的なpHを7.0ではなく12.0とし(pH調整後、水溶液は青色透明となった)、pH調整済Ni前駆体水溶液(A)を得た以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した。

< 触媒調製例3(20wt%Co/MgO-1) >

硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))の代わりに、硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))13.2gを使用した以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した(pH調整前後の水溶液は暗赤色であった)。

< 触媒調製例4(20wt%Co/MgO-2) >

最終的なpHを7.0ではなく12.0とし(pH調整後、水溶液は濃暗赤色となった)、硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))の代わりに、硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))13.2gを使用した以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した。

10

< 触媒調製比較例1(20wt%Ni/MgO-3) >

pHを調整することなくMgOを加えた以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した。

< 触媒調製比較例2(20wt%Co/MgO-2) >

硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))の代わりに、硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))13.2gを使用し、pHを調整することなくMgOを加えた以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した。

< 触媒調製比較例3(1wt%Rh/MgO-1) >

硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))の代わりに $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (添川理化学(株))0.26gを用い、pHを調整することなくMgOに担持した以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した。

20

< 触媒調製比較例4(20wt%Ni/Al₂O₃-1) >

MgO(触媒学会参照触媒500A)の代わりに Al_2O_3 (触媒学会参照触媒JRC-AL03)を用い、pHを調製することなく硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))を担持させた以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した。

< 触媒調製比較例5(20wt%Ni/ZrO₂-1) >

MgO(触媒学会参照触媒500A)の代わりに ZrO_2 (触媒学会参照触媒JRC-ZR04)を用い、pHを調製することなく硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))を担持させた以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した。

30

< 触媒調製比較例6(20wt%Ni/TiO₂-1) >

MgO(触媒学会参照触媒500A)の代わりに TiO_2 (触媒学会参照触媒JRC-TI04)を用い、pHを調製することなく硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))を担持させた以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した。

< 触媒調製比較例7(20wt%Ni/SiO₂-1) >

MgO(触媒学会参照触媒500A)の代わりに SiO_2 (アエロジル380)を用い、pHを調製することなく硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業(株)))を担持させた以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒を調製した。

< 反応例1 >

以下の反応は、常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。内径6mmで内側に不活性処理をした金属反応管に触媒調製例1触媒0.05gを充填し、 H_2 (20mL/分、0.1MPa)を流通しながら800℃まで昇温(10℃/分)し、その温度で1時間保持することにより活性化処理を行った。次に流通ガスをAr(50mL/分)に切り替え、触媒層を450℃まで降温した。次に、以下の条件で活性測定を行った(反応条件:電気炉制御温度(反応管の外側に熱電対を設置し、温度を制御)450℃、反応圧力0.1MPa、改質 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}=1/4/2/1/7$ (モル比)、全ガス供給速度555mL/分)。以上の条件により空間速度(GHSV)は660L/時間gであった。得られた反応生成物をTCD検出器付きガスクロマトグラフ(6890N(Agilent Technologies)、HP-PL0T MolesieveおよびHP-PL0T Q)により分析した。なお、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 転化率の計算には N_2 を内部標準として用いた。計算式は次式の通りである。

40

50

【 0 0 0 9 】

【 数 1 】

$$n\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{ 転化率 (\%)} = \frac{\text{反応管入口の}n\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{ 体積濃度} - \text{反応管出口の}n\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{ 体積濃度} \times \alpha}{\text{反応管入り口の}n\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{ 体積濃度}} \times 100$$

$$\alpha = \frac{\text{反応管入口の}N_2\text{ 体積濃度}}{\text{反応管出口の}N_2\text{ 体積濃度}}$$

結果を表1に示す。

10

< 反応例2~8 >

反応例1に従って、触媒調製例1-4触媒を用い、反応を行った。触媒、活性化処理温度、空間速度、結果を表1に示す。

【 0 0 1 0 】

【 表 1 】

表1

反応例	触媒	活性化処理温度 (°C)	空間速度 (L/(時間・g))	n-C ₄ H ₁₀ 転化率 (%)	
				0.5時間後	15時間後
1	触媒調製例1触媒	800	67	100	100
2	触媒調製例1触媒	800	667	86	82
3	触媒調製例1触媒	800	1110	70	74
4	触媒調製例1触媒	900	1110	86	83
5	触媒調製例1触媒	1000	1110	86	87
6	触媒調製例2触媒	800	667	94	89
7	触媒調製例3触媒	800	667	85	86
8	触媒調製例4触媒	800	667	77	75

20

< 反応比較例1~6 >

反応例1に従って、触媒調製比較例1~3触媒を用い、反応を行った。触媒、活性化処理温度、空間速度、結果を表2に示す。

30

【 0 0 1 1 】

【 表 2 】

表2

反応比較例	触媒	活性化処理温度 (°C)	空間速度 (L/(時間・g))	n-C ₄ H ₁₀ 転化率 (%)	
				0.5時間後	15時間後
1	触媒調製比較例1触媒	800	667	58	61
2	触媒調製比較例1触媒	800	1110	30	40
3	触媒調製比較例2触媒	800	667	56	37
4	触媒調製比較例3触媒	800	667	89	87
5	触媒調製比較例3触媒	800	1110	84	81
6	触媒調製比較例3触媒	1000	1110	75	75

40

< 反応例9~11 >

活性化処理後にAr流通下で触媒層を450 °Cまで降温したのちに、流通ガスをO₂/Arの混合ガス(20%O₂、全流速100 mL/分)に切り替え450 °Cで1時間保持し、酸化処理を行った。次に流通ガスを再びAr(50 mL/分)に切り替え60分保持し、その後に活性測定を行った。これら以外は反応例1と同様の手順で反応を行い、触媒調製例1、2触媒を用いて反応を行った。触媒、活性化処理温度、空間速度、結果を表3に示す。

【 0 0 1 2 】

【表3】

表3

反応例	触媒	活性化処理温度 (°C)	空間速度 (L/(時間・g))	n-C ₄ H ₁₀ 転化率(%)	
				0.5時間後	15時間後
9	触媒調製例1触媒	800	667	81	79
10	触媒調製例1触媒	800	67	100	100
11	触媒調製例2触媒	800	67	100	100

< 反応比較例7～10 >

反応例10に従って、触媒調製比較例4～7触媒を用い、反応を行った。触媒、活性化処理温度、空間速度、結果を表4に示す。

【0013】

【表4】

表4

反応比較例	触媒	活性化処理温度 (°C)	空間速度 (L/(時間・g))	n-C ₄ H ₁₀ 転化率(%)	
				0.5時間後	15時間後
7	触媒調製比較例4触媒	800	667	0	0
8	触媒調製比較例5触媒	800	667	0	0
9	触媒調製比較例6触媒	800	667	0	0
10	触媒調製比較例7触媒	800	667	0	0

< 反応例12, 反応比較例11 >

800 °Cでの活性化処理後に流通ガスをAr(50 mL/分)に切り替え、触媒層を550 °Cまで降温した。次に、以下の条件で活性測定を行った(反応条件: 反応圧力0.1MPa、改質n-C₄H₁₀/H₂O/O₂/N₂/Ar=1/4/2/1/7 (モル比)、全ガス供給速度555 mL/分)。以上の条件により空間速度(GHSV)は1110 L/時間gであった。これらでは電気炉制御温度を550 °Cから200 °Cまで、徐々に下げながら反応を行った。これら以外は反応例1と同様の手順で反応を行い、触媒調製例2触媒、および触媒調製比較例1触媒を用いて反応を行った。結果を図1に示す。

表1～4により、反応例1の条件において全てのNi/MgOは反応15時間の間、安定した活性を示したことが分かる。さらに活性化処理温度、空間速度が同じ場合には、金属前駆体水溶液のpHを7.0以上に制御したことで、0.5時間後、および15時間後のn-C₄H₁₀転化率がともに大きく向上した。特にpHを12.0とし、アンミン錯体を含むNi前駆体水溶液から調製した触媒(触媒調製例2触媒)では、反応15時間後にpH調整を行わなかった触媒(触媒調製比較例1触媒)と比して1.5倍という非常に高いn-C₄H₁₀転化率を示した。この活性は、炭化水素の改質反応に非常に高い活性を示すことが知られている1wt%Rh/MgO(触媒調製比較例3触媒)をしのぐものであり、発明した触媒の高い活性を証明するものである。また、アンミン錯体を含むNi前駆体水溶液から調製した触媒(触媒調製例2触媒)とpH調整を行わなかった触媒(触媒調製比較例1触媒)の電気炉制御温度依存性を比較したところ(反応例12、反応比較例11)、触媒調製比較例1触媒の550 °Cにおけるn-ブタン転化率は触媒調製例2触媒の200 °Cにおけるn-ブタン転化率に及ばないことが分かった(図1)。次に、発明したNi/MgO(触媒調製例1触媒)の活性化処理温度について検討したところ(反応例3-5)、800 °Cよりも、900 °Cや1000 °C活性化処理後に、触媒活性は高い値を示した。このことは、発明した触媒においてNi酸化物種はMgOと強い相互作用を持つために800 °Cという活性化温度は不十分であったことを示唆すると推察している。このように、発明した触媒では活性化処理温度を最適化することも、高い触媒活性を得るために不可欠であると推察している。これに対して、1wt%Rh/MgO(触媒調製比較例3触媒)では活性化処理温度を800 °Cから1000 °Cに上昇すると初期活性は低下した。

さらに燃料電池システムの停止、再起動を想定し、反応温度で触媒をO₂/Arの混合ガスで処理した後に再活性化処理を行わずに活性測定を行った。表3に示す如く金属前駆体水溶

10

20

30

40

50

液のpHを7.0に制御したNi/MgO（触媒調製例1触媒）、pHを12.0とし、アンミン錯体を含むNi前駆体水溶液から調製した触媒（触媒調製例2触媒）は、高く安定した活性を示し、想定した条件でも十分に使用できることが示唆された。これに対して、従来の20wt%Ni/Al₂O₃-1（触媒調製比較例4）、20wt%Ni/ZrO₂-1（触媒調製比較例5）、20wt%Ni/TiO₂-1（触媒調製比較例6）、20wt%Ni/SiO₂-1（触媒調製比較例7）では、n-C₄H₁₀は全く消費されず、燃料電池用改質触媒として適さないことが分かった。

次にCo/MgOについても活性化処理温度、空間速度が同じ場合には、金属前駆体水溶液のpHを7.0以上に制御、あるいはアンミン錯体を含むCo前駆体水溶液から調製した触媒（触媒調製例4触媒）は、pHを調整したことで、0.5時間後、および15時間後のn-C₄H₁₀転化率がともに大きく向上し、活性挙動に顕著な差が現れた。pH調整を行わなかった触媒（触媒調製比較例2触媒）は0.5時間後の活性に比して15時間後の活性は明らかに低く、活性の低下が観測されたのに対し、pHを7.0とした触媒（触媒調製例3触媒）では、活性低下は観測されなかった。さらに反応15時間後のn-C₄H₁₀転化率についてpHを7.0とした触媒（触媒調製例3触媒）ではpH調整を行わなかった触媒（触媒調製比較例2触媒）と比して2.3倍という非常に高いn-C₄H₁₀転化率を示した。また、アンミン錯体を含むCo前駆体水溶液から調製した触媒（触媒調製例4触媒）でも、活性低下は観測されず、15時間後にも、pH調整を行わなかった触媒（触媒調製比較例2触媒）と比して、2倍という非常に高いn-C₄H₁₀転化率を示した。

以上のようにNi/MgO、Co/MgOのいずれについても、pHを7.0以上に調整にした活性金属前駆体水溶液を、（Niでは特にpHを12.0に調製した活性金属前駆体水溶液を）、用いて触媒調製を行うと、pH調整を行わなかった場合と比して、非常に高い活性を示す触媒を製造できることが証明された。

次に調製した触媒の活性化後の表面金属量を比較するために、触媒を800℃で1時間活性化処理した後に、流通ガスを超高純度He(50 mL/分)に切り替え、その温度でパージした後に、室温まで自然冷却した。その後、パルス法によりCO化学吸着量を測定した。触媒調製例1触媒でのCO吸着量を1とし、相対的な吸着量を表5に示す。用いた触媒は触媒調製例1～3触媒、および触媒調製比較例1～2触媒である。分析にはTCD検出器付きガスクロマトグラフ（GC-8A(島津製作所)）を用いた。

【 0 0 1 4 】

【表 5】

表5

触媒	CO吸着量(/g)
触媒調製例1触媒	1.0
触媒調製例2触媒	1.3
触媒調製比較例1触媒	0.9
触媒調製例3触媒	0.8
触媒調製比較例2触媒	0.4

Ni/MgOについて、発明した触媒調製例触媒のCO吸着量は対応するpH調整を行わなかった触媒比較例触媒に比して大きな値を示しており、pH調整を行うことにより、活性化処理後の触媒に存在する表面Ni量がpH未調整触媒に比して大きくなることが分かった。MgOの酸による破壊が起こらなくなったため、NiがMgO内部でなく表面の極近傍に多く存在しこのような結果を得たと推察している。またpHを12.0とするとpH7.0と比してCO吸着量はさらに大きくなり、Niアンミン錯体をMgOに担持することによりNiの分散状態がさらに向上することが示唆された。以上のような、活性化処理後の表面Ni量の増加が、表1、2、図1で示されるような活性向上をもたらしたと推察している。同様にCo/MgOについても、pH調整を行うことにより、活性化処理後の触媒に存在する表面Co量がpH未調整触媒に比して大きくなることが分かった。

調製した触媒に含まれるNi酸化物種の活性化処理工程おけるNi還元度の違いを比較するために活性化処理前の触媒について昇温還元法による分析を行った（実験条件、5%H₂/Ar、

10

20

30

40

50

全流量30mL/分、昇温速度10 /分)。分析にはTCD検出器付きガスクロマトグラフGC-8A(島津製作所)を用いた。触媒調製例2触媒および触媒調製比較例1触媒の昇温還元プロファイルを図2に示す。

明らかにpHを12に調整したNi前駆体水溶液を用いて調製した触媒(触媒調製例2触媒)の全H₂消費量はpH未調整の触媒(触媒調製比較例1触媒)よりも大きくなっていった。このことは酸によるMgOの破壊が起こらなくなり、NiがMgO表面近傍に存在し、H₂により還元されやすくなったことを示唆していると推察している。このことが活性化処理後の表面Ni数の増加、およびそれに伴う活性向上につながったと推察している。

次に調製した触媒上で起こる炭素の析出量を比較した。まず、反応例1に従って、反応を行った。ただし、空間速度は66 L/時間gとし、反応時間は15時間とした。触媒は触媒調製例1、2触媒、触媒調製比較例1、4~7触媒とした。全ての触媒が0.5時間後と15時間後に、n-C₄H₁₀ 転化率100%を示した。15時間反応後、触媒層にArを0.5時間流通し、その後、室温まで冷却した。次にそれらの触媒を石英製反応管(内径7mm)に充填し、別の常圧固定床流通式反応装置に設置した。

10

そして30 ml/分の5% O₂/Arを流通しながら、触媒層を1000 まで10 /minで昇温した。このとき、触媒上の含炭素種はCO₂やCOとして取り除かれる。これらCO₂やCOを市販のNi触媒で、メタン化し、メタンの生成量をFID検出器(GC8APF((株)島津製作所))で定量した。そしてメタンの生成量から、触媒重量あたりの炭素(カーボン)析出量を計算した。表6に、触媒調製例1触媒での炭素析出量を1とし、これに対する触媒調製例2触媒、触媒調製比較例1、4~7触媒での炭素析出量比を示す。

20

【 0 0 1 5 】

【表 6】

表6

触媒	C析出量(触媒/触媒調製例1触媒)
触媒調製例1触媒	1
触媒調製例2触媒	1.0
触媒調製比較例1触媒	1.9
触媒調製比較例4触媒	7.9
触媒調製比較例5触媒	10.9
触媒調製比較例6触媒	57.7
触媒調製比較例7触媒	72.3

30

Ni/MgOについて、pHを7.0以上に調整にした活性金属前駆体水溶液、またはNiでは特にpHを12.0に調製した活性金属前駆体水溶液を用いて触媒調製を行うと、pH調整を行わなかった場合と比して、炭素析出が抑制されたことが分かった。また、他の酸化物(Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂)にNiを担持した触媒での炭素析出量はNi/MgOよりも多量であり、発明触媒の優れた炭素析出耐性が明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 1 6 】

燃料電池の実用化に向けた課題の一つとして水素を高効率で得るプロセスの確立がある。C₃以上の炭素鎖を持つ炭化水素は常温で圧縮することにより容易に液化するため輸送や貯蔵に適しており、水素源として利用できれば燃料電池向け改質器の小型、軽量化の面で非常にメリットが大きい。本発明は安価なNiやCoをMgOに担持した触媒の製造方法でありn C₄H₁₀ を水素源とした直接熱供給型改質反応に対して優れた効果を呈したもので、今後の利用可能性は多大なものがある。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】触媒調製例2触媒および触媒調製比較例1触媒のn-ブタン転化率の電気炉制御温度依存性を示すグラフである。

【図 2】触媒調製例2触媒および触媒調製比較例1触媒の昇温還元プロファイルを示すグラ

50

フである。

【符号の説明】

【0018】

特になし

【図1】

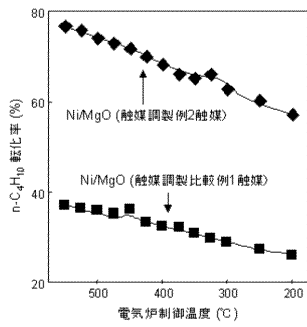


図1

【図2】

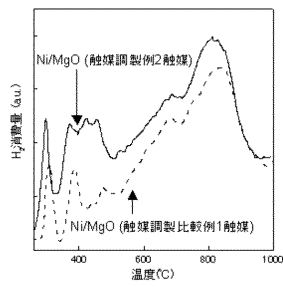


図2

フロントページの続き

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開2002-173304(JP,A)

特開2004-066170(JP,A)

特開2004-057869(JP,A)

特開2006-061760(JP,A)

特開2005-238025(JP,A)

F.Frusteri et al., "Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell", Applied Catalysis A: General, 2004年 7月23日, Vol.270, p.1-7

佐藤勝俊 他, "MgO担持遷移金属触媒を用いたn-ブタンのオートサーマル改質反応", 日本化学会第85春季年会講演予稿集I, 2005年 3月11日, p.62右上

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

C01B 3/00-3/58

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)