

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第1区分
 【発行日】平成19年8月30日(2007.8.30)

【公開番号】特開2002-28490(P2002-28490A)
 【公開日】平成14年1月29日(2002.1.29)
 【出願番号】特願2000-213093(P2000-213093)
 【国際特許分類】

B 0 1 J 23/89 (2006.01)
B 0 1 J 35/04 (2006.01)
B 0 1 J 37/30 (2006.01)
C 0 1 B 3/40 (2006.01)
H 0 1 M 8/06 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 23/89 M
 B 0 1 J 35/04 3 3 1 A
 B 0 1 J 37/30
 C 0 1 B 3/40
 H 0 1 M 8/06 G

【手続補正書】

【提出日】平成19年7月12日(2007.7.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

又、これらに変わるものとして自動車に燃料電池の燃料改質装置を搭載し、メタノールを燃料として積載してこのメタノールを水蒸気と反応させて水素を取り出しながらそれを燃料電池に供給する新たな試みが行われている。

ところで、燃料改質装置に使用される改質触媒にはクロム等の非貴金属が従来使用されていた。この非貴金属は改質温度が700 以上と高くなること、改質装置が大型になること等の問題と共に、改質におけるエネルギー効率が悪くなるといった問題が指摘されていた。特に燃料電池に使用する水素は改質水素で最も問題となる水素ガス中の一酸化炭素濃度を1 ppm程度又はそれ以下に抑えることが必要といわれ、改質器(反応器ともいう)に付帯する改質装置が大きくなると共に、更に余分なエネルギーを必要とするという問題がある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

この様に注目されているルテニウム触媒として、従来ではアルミナペレットの表面にルテニウム金属を担持させたペレット状触媒が主流であるため、有効触媒面積に比較して、触媒見掛け体積が極めて多くなる。又、重量的にも大きくなるという問題を有していた。

そこで、小型軽量にして有効触媒面積を多くする方法としては前述のアルミナペレットの粒径を小さくすると共に、発泡アルミナ等の中空アルミナ担体を使って体積当たりの触媒面積を大きくする考えがあるが、この場合は圧力損失が多くなることにより、メタノー

ルと水蒸気との混合ガスを送るブロー等の圧送装置が大型になることや、又安定な運転がし難くなること、更に圧力損失が大きい故にガス流通が悪くなり未反応物の除去等に問題が出てくる。

従って、通常ペレットの平均粒径2～5mm程度が限界であり、それにより微少な粒を使うことは不可能であるばかりか、触媒の見掛け体積が大きくなるという問題になる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

又、この様な問題を解決するために金属製のエキスパンドメッシュを使い、その表面にルテニウム金属を担持することも考えられるが、このエキスパンドメッシュではその表面積が比較的小さく、又重量的には担体そのものが無垢であることから、どうしても面積当たりの重量が大きくなってしまいうという重量的な面で問題があった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

又、本発明では上記金属多孔体として、金属フォーム又は金属短繊維焼結体である。ここで、金属多孔体が金属フォームからなる場合、触媒物質はフォームの厚さ方向に連通状に点在（存在）する連続気孔群の孔面や気孔群を三次元的に繋ぐ枝部等のフォーム全体に均一に担持されるものである。

又、本発明では上記金属多孔体の材質が鉄、ニッケル又はそれらの合金である。

又、本発明では上記ルテニウムを含有する合金である触媒物質は、Ru:Pt=90:10（モル）である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の具体例を説明する。

図1は本発明水蒸気改質触媒Aの実施形態の一例を示し、触媒担体1となる板状の金属多孔体としては金属フォームが望ましい。この金属フォームの見掛け上の表面積は投影面に対して50～100倍であり、エキスパンドメッシュが略2倍であることから、極めて大きいことになる。しかも、その重量は厚さが同じ板から製作されたエキスパンドメッシュが板に対して1/2であるのに対し、金属フォームでは約1/10であることから、極めて軽量であることが分かる。

因みに、金属フォームはウレタンフォーム等を芯材とし、そのフォーム表面に金属層を電気メッキによって形成した後に、芯材であるウレタンフォームを焼成により除去することで製作する。

従って、本発明が触媒担体1として使用する金属フォームは、極めて軽量で、しかも、芯材となるウレタンフォームの形状や厚みを任意に調節することで、その形状や厚みを自由に選択できるという利点を有する。又、板状で、その厚さ方向に連通状に点在（存在）する連続気孔群や気孔群を三次元的に繋ぐ枝部等を有する断面構造であるが故に大表面積の有効触媒面積が得られる。又、この様に大表面積のフォームに対するガスの透過につい

ても抵抗は通常の編みメッシュ並みであり極めて小さい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

例えば、ニッケルフォームを触媒担体1として使用し、塩化ルテニウム酸の10%塩酸溶液に浸漬すると、一部のニッケルが溶出すると共に、置換反応によって表面に黒色のルテニウム金属が析出する。この置換反応は液中に含有するルテニウム金属が略完全に無くなるまで続く。この時、塩酸溶液の色が塩化ルテニウム酸の褐色からニッケルの淡緑色になる。

尚、液中のルテニウムが略完全に無くなった時点で置換反応は終了するが、時として反応物が無くなってもニッケルの溶出が起り、水素が発生することがあるので、その直前で反応を止めると良い。

又、触媒担体1にルテニウム金属を担持するための置換反応時間としては特に限定されるものではないが、例えばルテニウム金属の担持量(厚さ)にもよるが、略10分程度が良い。温度は室温で良い。この時、加熱することで反応速度を上げることも可能である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

実施例1

触媒担体1として見掛け厚さが5mmのニッケルフォームを用いる。このニッケルフォームは市販品の住友電工社製の商品名：セルメット、或いはエルテックシステムズ社製の商品名：レテック等を使用してもよいが、前述したようにウレタンフォーム等を用いて必要に応じて製作する。このニッケルフォームに触媒物質2としてルテニウムを担持させた。

即ち、塩化ルテニウム酸(H_2RuCl_6)の10%塩酸水溶液を用意し、ニッケルフォームは中性洗剤で洗浄脱脂を行う。その後、60 10%塩酸液に浸漬して表面の活性化を行う。これを更に脱イオンで十分に洗浄した後、室温で塩化ルテニウム酸液に浸漬する。

これにより、最初の3分は、全く反応が見られなかったが、その後、ニッケルフォームの表面が黒化すると共に液の色が薄くなり、淡緑色に変化した。この時点で急に水素発生が起ったので液から上げて水洗いを行った。すると、フォームの厚さ方向に連通状に点在(存在)する連続気孔群の孔面や気孔群を三次元的に繋ぐ枝部等のフォーム全体が黒色の被覆に覆われていることが確認された(図1の拡大図参照)。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

そして、得られた本発明の水蒸気改質触媒A(以後、本製品という)を溶解して分析したところ、投影面に対して $70g/m^2$ のルテニウムの析出が見られた。又、この時のルテニウムの回収率は93~95%であることが分かった。

又、触媒として温度400におけるメタノールの改質反応試験を行った。この時、本製品を10g、アルミナ粒子にルテニウムを担持させた従来の水蒸気改質触媒(以後、比較品という)を100g夫々反応器に入れ、夫々に水蒸気とメタノールとの混合ガスを通して改質反応試験を行ってみたところ、比較品では圧力損失が0.5気圧であったが、本製品では圧

力損失が殆ど認められなかった。これにより、本製品は容易に改質できることが分かった。

又、100時間連続して改質反応試験を行ってみたところ、本製品と比較品の両者ともに特段の変化は認められず本製品は比較品と同様に触媒として有効であることが分かった。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

尚、実施例 1～3 において得られた本発明の水蒸気改質触媒 A を改質器に組み込む場合には厚めに製作した一枚の触媒 A を、又、それよりも薄く製作した数枚の触媒 A を多層に組み込む等任意である。又、数枚を多層に組み込む場合には各触媒 A 間に隙間を空ける等任意である。