

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5226531号
(P5226531)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int.Cl.	F I
CO1B 5/00 (2006.01)	CO1B 5/00 A
BO1J 23/50 (2006.01)	BO1J 23/50 Z
BO1J 23/68 (2006.01)	BO1J 23/68 Z
BO1J 23/28 (2006.01)	BO1J 23/28 X

請求項の数 14 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-546087 (P2008-546087)	(73) 特許権者	390035448
(86) (22) 出願日	平成18年11月16日 (2006.11.16)		フォルシュングスツェントルム・ユーリッヒ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(65) 公表番号	特表2009-520663 (P2009-520663A)		ドイツ連邦共和国、ユーリッヒ、ウイヘルヘルム-ヨーネン-ストラーセ (番地なし)
(43) 公表日	平成21年5月28日 (2009.5.28)	(74) 代理人	100069556
(86) 国際出願番号	PCT/DE2006/002009		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開番号	W02007/076740	(74) 代理人	100111486
(87) 国際公開日	平成19年7月12日 (2007.7.12)		弁理士 鍛冶澤 實
審査請求日	平成21年7月17日 (2009.7.17)	(72) 発明者	ライネッケ・エルンスト・アルント
(31) 優先権主張番号	102005061985.1		ドイツ連邦共和国、52146 ヴェルゼーレン、アム・フェルダートゥルム、45
(32) 優先日	平成17年12月23日 (2005.12.23)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素を酸素と再結合させるための触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属酸化物と水素と酸素との再結合を促進する触媒活性物質を含むマトリックスを含む触媒であって、

前記活性物質が金属酸化物製のマトリックス中に埋入され、それにより金属酸化物製のマトリックスが水素のみを透過させ、

マトリックスが、さらに結合剤及び有機ポリマーを含み、

金属酸化物が三酸化モリブデンを含み、

活性媒質が白金、パラジウム、レニウム、ルビジウム、ロジウムおよびイリジウムの群から選択される貴金属であり、

触媒が貫流可能な物体であり、ハニカム状の構造を有することを特徴とする触媒。

【請求項 2】

金属酸化物と水素と酸素との再結合を促進する触媒活性物質を含むマトリックスを含む触媒であって、

前記活性物質が金属酸化物製のマトリックス中に埋入され、それにより、水素および／または酸素が活性物質に向かって進行する速度が温度の上昇と共に減少し、そして、それにより金属酸化物製のマトリックスが水素のみを透過させ、

マトリックスが、さらに結合剤及び有機ポリマーを含み、

金属酸化物が三酸化モリブデンを含み、

活性媒質が白金、パラジウム、レニウム、ルビジウム、ロジウムおよびイリジウムの群か

ら選択される貴金属であり、
触媒が貫流可能な物体であり、ハニカム状の構造を有することを特徴とする触媒。

【請求項 3】

有機ポリマーがポリアクリル酸である、請求項 1 又は 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

結合剤がペーマイトゾル（A l O O H）である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 5】

同軸に配設された流路を特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の少なくとも 2 つの触媒を含む触媒システムであって、前記貫流可能な物体が直列に接続されていることを特徴とする、前記触媒システム。

【請求項 7】

1 つの貫流可能な物体の入口が、別の貫流可能な物体の出口に配置されていることを特徴とする、請求項 6 に記載の触媒システム。

【請求項 8】

貫流されるハウジングと、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の触媒とを備える装置であって、前記触媒が、前記ハウジング内に貫流方向に対して横向きに配置されていることを特徴とする、前記装置。

【請求項 9】

貫流されるハウジングと、請求項 6 又は 7 に記載の触媒システムとを備える装置であって、前記触媒システムが、前記ハウジング内に貫流方向に対して横向きに配置されていることを特徴とする、前記装置。

【請求項 10】

水素を酸素と再結合させるための触媒の製造方法であって、
触媒はハニカム状の構造を有し、開口の孔を有する物体であり、
開口の孔を有する物体に貴金属含有三酸化モリブデンを含浸させ、
前記物体を結合剤及び有機ポリマーを含む水系の被覆材懸濁液と接触させることを特徴とする方法。

【請求項 11】

有機ポリマーがポリアクリル酸である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

結合剤がペーマイトゾル（A l O O H）である、請求項 10 又は 11 に記載の方法。

【請求項 13】

貴金属が白金、パラジウム、レニウム、ルビジウム、ロジウムおよびイリジウムの群から選択される、請求項 10 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

含浸した被膜を 800℃未満の温度で焼し、焼き戻しすることを特徴とする、請求項 10 ～ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素を酸素と再結合させるための触媒、触媒システムおよび装置、並びに触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素は多数の工業プロセスで多量に使用される。水素を扱う際の主な問題は、可燃性ガス混合物の回避である。水素と空気の混合物は、水素 4 ～ 75 体積パーセントの非常に広い濃度範囲内で可燃性である。水素－空気混合物の自然発火温度は約 560℃である。

【0003】

10

20

30

40

50

通常の技術運転過程では、可燃性混合物の発生は回避されるが、このような混合物は、漏洩又は故障の結果、上記プロセス以外でも発生する。しかし、原子炉内でも、炉心溶融を伴う事故の際には10000標準立法メートルのオーダーで水素が生成し得る。これは格納容器内に存在する空気酸素と可燃性混合物を形成し得る。これは、格納容器の保全性に対する脅威となる。

【0004】

特に原子炉では、法規および許可法（genehmigungsrechtliche）により、故障が起こった場合にその環境を換気し、そうすることで可燃性混合物を危険でない水素濃度に希釈することは絶対にできない。従って、安全措置として、いわゆる再結合器が使用される。これは、水素を空気酸素との発熱反応で水蒸気に転化することによって、混合物を希釈するものである。水素と酸素とが発火温度未満でも安全に互いに反応するように、この再結合器は触媒物質を含有することができる。

10

【0005】

不都合なことには、約242 kJ/molの非常に大きい再結合熱によって再結合器が過熱され、そのため、再結合器自体が発火源になり得る。従って、再結合器は、水素4体積パーセントの可燃限界未満でしか使用されないか、又は拡散遮断体を取り付けることによって能力的に制限されることが多い。例えば、これに関しては、非特許文献1および特許文献1から既知である。しかし、それによって非常に爆発性が高く、それ故に危険な混合物が非常に長い間、格納容器内に滞留することになる。

【0006】

20

特許文献2および特許文献3から、過熱の問題に対して効果を奏することが意図された、受動的に熱を吸収し貯蔵する取付具並びに冷却システムを有する技術的に更に発達した再結合器が既知である。しかし、これらの取付具およびシステムは、考えられるどのような運転状況にも対応できるというわけではないため、この場合でも、場合によっては破滅的な結果を伴う過熱を排除することはできない。

【0007】

それに加えて、再結合器は、それらがもしかしたら使用される時まで、場合によっては非常に長時間、周囲雰囲気曝される。この待機時間中、不都合なことには、周囲からの汚染が触媒を毒する恐れがあり、この場合には、再結合が完全な規模で始まるまで最初にかなりの遅れが生じてしまう。従って、再結合器を定期的にメンテナンスしなければならない。

30

【特許文献1】独国特許第199 14 814 C1号明細書

【特許文献2】独国特許出願公開第197 22 305号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第198 52 953号明細書

【非特許文献1】K. レジェフ、「触媒技術による爆発性混合物からの水素又は酸素の除去」、国際水素エネルギー誌、1987年、12号、5番、361～367頁（K. Ledjeff, "Elimination of hydrogen or oxygen from explosive mixtures by catalytic techniques", International Journal of Hydrogen Energy 1987, Heft 12, Nr. 5, Seiten 361-367）

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、本発明の課題は、水素の濃度および均質性に関わらず、温度が決して所定の限界温度を超えないことが保証される、水素と酸素を再結合させることができる手段を提供することである。この手段が、長い待機時間の後でも即座にその完全な能力を提供することも意図される。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

この課題は、本発明に従い、主請求項による触媒、副請求項による触媒システム、副請求項による装置、並びに別の副請求項による方法により解決される。他の有利な形態は、それぞれ、それに関連する下位請求項に記載される。

【0010】

発明の対象

本発明の枠内において、水素と酸素の触媒による再結合を促進する触媒活性物質を含有する触媒が見出された。この活性物質は、金属酸化物製のマトリックスに埋入されている。この触媒の再結合速度はそれ自体で制限され得、そのため、触媒の温度は、水素又は酸素の供給がどれほど多くても所定の限界値を超えないことが分かった。

【0011】

本発明による触媒では、水素と酸素の再結合が持続的に維持され得るように、多数のプロセスを経なければならない。例えば、水素は、金属酸化物製のマトリックス内を活性物質まで進行しなければならない。酸素は、水素と反応できるように金属酸化物から放出されなければならない。再結合が短時間後にはもう酸素不足のために停止することがないように、使用された酸素はマトリックス内を活性物質の方に拡散し続け、また最終的には外部からもマトリックスの中に拡散しなければならない。再結合の維持に必要な全てのプロセスは、温度に依存する速度を有する。本発明の基本的な考えは、再結合速度を抑制するために、これらのプロセスの1つだけを高温下で遅くしなければならないということである。素過程からなる反応カスケードにおいて、最も遅い反応部分が全過程の速度を決定する。

【0012】

このような触媒が水素含有雰囲気に曝されると、触媒は再結合により熱を発生し、この熱は少なくとも一部、周囲にも放出される。それ故、雰囲気中の所与の水素濃度につき、熱の発生と熱の放出との間の均衡に相当する固定の温度が現れる。低い水素濃度では、この固定温度は、初めは水素濃度と共に上昇することが予期される。しかし、ある水素濃度以上では、前述の抑制効果が再結合速度の更なる上昇を、それ故に熱発生を妨げ、そのため、温度は、決して所定の限界値を超えない。この限界値は、触媒において、マトリックスの設計、並びに、マトリックスに埋入された活性物質の種類および量で確定され得る。

【0013】

それ故、このような触媒は、特に、原子炉又は他の大規模な設備で、故障により発生する多量の水素を無害化するのに役立つ。その時、どのような状況であっても、水素と空気中の酸素とからなる混合物の発火温度を超えないことが保証されなければならない。しかし、水素の発生量はその都度の故障の状況に左右される。それに加えて、最悪の場合、触媒の温度制限又は冷却のための全作動装置が、状況によっては故障によりもはや機能しなくなる結果になる。本発明による触媒は、この最悪の場合でも最初に規定した温度より高温にはならない。

【0014】

特に、爆発の危険に曝された領域、例えば、炉心溶融後の原子炉では、本発明による温度依存の再結合速度抑制は、常に働く抑制と比べて有利であり、例えば、これはより少量の活性物質の使用により達成することができる。活性物質の完全な再結合速度が開始時から得られるため、再結合速度の制限が常に働く触媒と比べて、単位時間当たりではるかに多くの水素が転化され、またそれによって設備の安全性が損なわれることもない。それによって、特に爆発の危険性があるガス混合物が、素早く爆発限界未満に減少される。それに対して、制限が常に働く触媒を使用すると、差し迫った爆発の危険性がある状態を持続しながら貴重な時間が経過してしまう。

【0015】

相応して多数の本発明による触媒を使用しそして転化する水素量をそれらに分配することによって、所定の最高温度を超えないという追加の付帯条件下に、水素を所定の再結合速度で転化することができる。

【0016】

本発明の特に有利な形態の一つでは、金属酸化物製のマトリックスは水素のみを透過させる。それによって、待機時間が長い時でも、周囲からの触媒毒が活性物質に到達しないことが保証される。それ故、触媒の耐久性は、特に時々には作動しないような場合においては、明らかに向上する。それに加えて、初めに触媒から堆積物を除去する必要があるため、長い待機時間の後でも再結合の迅速な開始が保証される。このことは、触媒が故障の時にしか使用されないが、設備の安全性がそれに依存する場合に、特に重要である。

【0017】

本発明の特に有利な形態の一つでは、金属酸化物は三酸化モリブデン MoO_3 である。三酸化モリブデンの結晶格子は、水素分子の吸蔵能力を有し、これは温度の上昇と共に減少する。驚くべきことには、これは、活性物質から触媒活性中心への水素の供給も制限すると思われる。明らかに、ガス相から活性物質への水素の直接吸着は起こらず、それ故に直接酸化も起こらない。再結合速度は、三酸化モリブデンの結晶格子中の温度依存の水素濃度と共に減少するため、それは本発明の意味において温度の上昇と共に自らを制限する。それに加えて、水素分子は 20°C 未満でも自発的に三酸化モリブデンの結晶格子中に貯蔵されるので、室温でも再結合反応の迅速な開始が保証されている。他の酸化モリブデンも好適である。

【0018】

有利には、活性物質は貴金属、特に、白金、パラジウム、レニウム、ルビジウム、ロジウム、およびイリジウムの群からの貴金属である。これらの貴金属は、周知のように、水素と酸素の反応を促進し、その際、周囲からの異物による被毒の影響を比較的受けにくい。

【0019】

有利には、本発明の触媒は貫流可能な物体である。このような物体は、入口と出口を有する。水素含有ガスは、入口を通してこの物体に供給される。水素含有量の減少したガスは出口の所でこの物体から流出する。

【0020】

触媒である貫流可能な物体は、例えば、配管内に一体化することができる。それは表面積が大きいため、再結合時に発生する熱が有効に放出され、そのため、所定の限界温度で単位時間当たり多量の水素を転化可能である。貫流可能な物体としては、特に、セラミック材料および金属材料からなる多孔体および充填物が好適である。これらは、使用時に、自由対流の原則に従って、十分な貫流および／又は回流を、従って低圧力損失で高い物質移動係数および熱移動係数を保証し、供給される雰囲気と、活性物質を有するマトリックスとの激しい接触を確実にする。

【0021】

貫流される物体は金属酸化物マトリックスからなってもよく、それによって物体は大規模におよび非常に簡単に製造可能である。しかし、或いは、物体は金属酸化物マトリックスでコーティングされていてもよい。それによって物体自体は、安価で機械的負荷に耐え得る原材料からなることができる。

【0022】

有利には、貫流可能な物体は、ハニカム状の構造を有する。これは、その再結合に使用可能な表面を最大にし、同時に高い機械的安定性を提供する。それに加えて、ハニカム幾何学的形状を適合させることにより、水素転化および限界温度を的確に調整することができる。

【0023】

本発明の特に有利な形態の一つでは、貫流可能な物体は同軸に配設された流路を有する。それによって、この物体は、例えば、配管のような（強制）貫流系でも、系の貫流を過度に妨げることなく使用することができる。

【0024】

本発明の枠内で、貫流可能な物体の入口が別の貫流可能な物体の出口に配置されている触媒システムが見出された。このような触媒システムは、再結合熱によりガスを発火させ

10

20

30

40

50

ることなく、（強制）貫流系でガス流から完全に水素を取り除くのに特に好適である。第1の貫流可能な物体ではその自己制限のために処理されなかった水素は、第2の又は更に別の貫流可能な物体に到達する。この第2の又は更に別の貫流可能な物体に供給される水素は比較的少なく、そのためこれらは第1の物体と比べるとそれほど熱くならない。その水素はそこで処理される。それ故、多量に発生した水素の処理は、触媒システムが一樣に加熱されるように、複数の貫流可能な物体に自動的に分配される。システムの総転化率は、個々の転化率を加算して得られる。

【0025】

有利には、貫流可能な物体は、重ね合わせて配置されている。それによって触媒システムを通るガス流は、熱揚力のために加速される。それ故、単位時間当たりより多くの水素をシステム全体で除去することができる。

10

【0026】

本発明の枠内で、貫流されるハウジングおよび本発明による貫流可能な物体又は触媒システムを具備する装置が見出された。この装置では、貫流可能な物体又は触媒システムはハウジング内に貫流方向に対して横向きに配置されている。このような装置で、ガス流中に含有される水素を、貫流を妨げることなく、完全に除去できるか、又は少なくとも可燃下限未満まで減少することができる。これは、特に、例えば排気設備などの強制貫流系の場合に重要である。このような排気設備は、例えば、原子炉、ガレージ、およびパーキングビルなど、可燃性ガスを含む圧力容器が中にあるか又は事故若しくは故障により可燃性ガスが入り込む空間を排気することができる。

20

【0027】

本発明の枠内で、水素を酸素と再結合させるための触媒の製造方法が見出された。この方法では、触媒活性物質が金属酸化物製のマトリックスに埋入される。このように形成された触媒の再結合速度は制限され、予め決められた温度は決して超えないことが分かった。再結合の維持に必要な多くのプロセスには、温度の上昇と共に速度が減少する少なくとも1つのプロセスがある。ある温度以上では、このプロセスが触媒全体の再結合速度を決定する。

【0028】

有利には、三酸化モリブデンが金属酸化物として選択される。この金属酸化物からなるマトリックスは、水素のみを透過させ、それに加えて室温でも自発的に水素分子を取り込む。それによって、1つには、かなり長い待機時間中、異物による活性物質の被毒が防止され、もう1つには再結合が低温でも直ぐに完全な強さで開始する。

30

【0029】

有利には、貴金属、特に、白金、パラジウム、レニウム、ルビジウム、ロジウム、およびイリジウムの群からの貴金属が活性媒質として選択される。これらの貴金属は、周知のように、水素と酸素の反応を促進し、またその際、周囲からの異物による被毒の影響を比較的受けにくい。

【0030】

本発明の特に有利な形態の一つでは、三酸化モリブデン粉末に貴金属塩、特にヘキサクロロ白金酸又は硝酸パラジウムを含浸させる。このプロセスは、大規模に非常に簡単に実施可能である。貴金属塩を触媒活性な元素である貴金属に転化するためには、粉末は有利には800℃未満の温度で焼かれる。

40

【0031】

あるいは、予め形成された貴金属ナノ粒子を水性分散体から三酸化モリブデン粒子にコーティングすることができる。このようにして貴金属をマトリックス上およびマトリックス内に非常に細かく分配することができるので、触媒の所定の再結合速度のために必要な高価な貴金属が従来技術よりも少なく済むようになる。

【0032】

本発明の特に有利な形態の一つでは、開口の孔を有する物体に貴金属含有三酸化モリブデンを含浸させる。含浸時には、開口の孔を有する貫流可能な物体の接近しにくい位置に

50

まで及ぶ。その際、物体内又は物体上に蓄積されない酸化モリブデンは失われるのではなく、次の物体のコーティングに更に使用され得る。

【0033】

有利には、物体を水系の被覆材懸濁液と接触させる。水は安価で同時に環境負荷のない溶媒である。

【0034】

有利には、被覆材懸濁液に、例えばポリアクリル酸のような有機ポリマーを添加する。このポリマーは、懸濁液を安定化させおよび層内に孔を形成させる。

【0035】

有利には、被覆材懸濁液にセラミック性結合剤、例えば、ペーマイトゾル（ AlOOH ）の形態のセラミック性結合剤を添加する。これは、特に酸化モリブデン含有層が活性化のため有利には800℃未満の温度でか焼されおよび焼き戻しされる場合に、支持体表面上で酸化モリブデン含有層を固化させる。

【0036】

次に、図を参照して本発明を更に詳細に説明するが、それによって本発明は限定されない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

図1は、触媒システムを有する装置を示す。この装置はそれぞれ貫流されており、貫流可能な物体は、貫流を妨げないように、それぞれ貫流方向に対して横向きに配置されている。また、貫流可能な物体1はまた重ね合わせて配置されており、そのため水素含有ガスの流れは熱で加速される。

【0038】

図2は、含浸法を用いた本発明による触媒の製造プロセス中の観察である。触媒は、この実施例では貫流可能な物体である。ハニカム状の支持体2は、コーゼライトセラミックスからなる。それを水系被覆材懸濁液に浸漬する。その安定性若しくは粘性に関してだけでなく、その濡れ性および支持体表面への付着性に関しても好適なコーティング懸濁液を得るために、主懸濁液（水に白金－活性化三酸化モリブデンを懸濁させたもの）に、ペーマイトゾル（ AlOOH ）の形態の好適な結合剤、並びに有機ポリマー、例えばポリアクリル酸の形態の好適な懸濁剤を添加する。浸漬後、過剰な懸濁液を吸引により支持基材から除去する。

【0039】

基本的に、希薄流体の被覆材スラリーを調製するためには、懸濁液の安定性にもしくは層内の細孔の形成に、および支持体表面での触媒の固化に寄与する全ての添加物が好適である。

【0040】

触媒層の固化又は固定は、800℃未満の温度でか焼および焼き戻しすることによって行われる。

【0041】

含浸されたハニカム状の表面3を乾燥器内で乾燥させ、一定の加熱速度でか焼する。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】触媒システムを有する貫流装置の図である。

【図2】触媒の製造の図である。

10

20

30

40

【図 1】

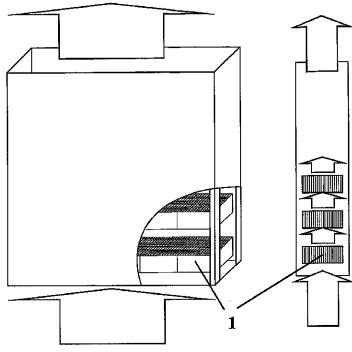


Figure 1

【図 2】

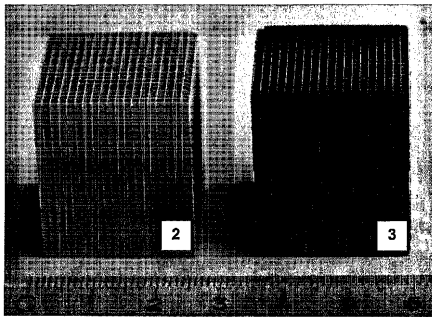


Figure 2

フロントページの続き

(72)発明者 トラグスドルフ・インガ・マーレン
ドイツ連邦共和国、52078 アーヘン、エッケナー・ストラーセ、79エー

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 実開平02-110900 (JP, U)
米国特許第03728415 (US, A)
特表2002-541462 (JP, A)
特開昭51-123791 (JP, A)
特開昭61-197404 (JP, A)
特開平07-244193 (JP, A)
特表2001-500261 (JP, A)
特開2002-338208 (JP, A)
特表2003-527962 (JP, A)
国際公開第97/028085 (WO, A1)
米国特許第03259589 (US, A)
米国特許第03397154 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B3/00-6/34
B01J23/28
B01J23/50
B01J23/68
Science Direct
Scopus
JSTPlus (JDreamII)
CiNii