

(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2013-144266

(P2013-144266A)

(43) 公開日 平成25年7月25日(2013.7.25)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
B O 1 J	23/63	(2006.01)	B O 1 J	23/56	3 O 1 M	4 G 1 4 O
B O 1 J	37/02	(2006.01)	B O 1 J	37/02	3 O 1 B	4 G 1 6 9
C O 1 B	3/40	(2006.01)	C O 1 B	3/40		
F O 2 M	27/02	(2006.01)	F O 2 M	27/02	J	
B O 1 J	33/00	(2006.01)	B O 1 J	33/00	C	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2012-4888 (P2012-4888)
 (22) 出願日 平成24年1月13日 (2012.1.13)

(71) 出願人 000003997
 日産自動車株式会社
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
 (74) 代理人 100102141
 弁理士 的場 基憲
 (72) 発明者 赤間 弘
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
 自動車株式会社内
 Fターム(参考) 4G140 EA03 EA06 EA07 EC02 EC03
 EC04 EC07

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料改質触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】長期間に亘って安定的に燃料改質反応を促進し、高効率な水素生成を維持できる燃料改質触媒及びその製法を提供すること。

【解決手段】排気ガスの全部又は一部と燃料から水素を含む改質ガスを生成する燃料改質触媒である。酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 及び酸化マグネシウム (MgO) から成る群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物と、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 及びニッケル (Ni) から成る群より選ばれた少なくとも1種の金属成分と、酸化ケイ素 (SiO_2) を含有する。酸化ケイ素は、上記金属酸化物と上記金属成分を含む触媒の表面に、平均一次粒子径が4 nm ~ 20 nm以下である粒子として分散している。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排気ガスの全部又は一部と燃料から水素を含む改質ガスを生成する燃料改質触媒であって、

酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 及び酸化マグネシウム (MgO) から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物と、

白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 及びニッケル (Ni) から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属成分と、

酸化ケイ素 (SiO_2) を含有し、

10

上記酸化ケイ素は、上記金属酸化物と上記金属成分を含む触媒の表面に、平均一次粒子径が $4\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ 以下である粒子として分散していることを特徴とする燃料改質触媒。

【請求項 2】

上記酸化ケイ素の粒子が網目状をなして上記触媒の表面を被覆していることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料改質触媒。

【請求項 3】

上記酸化ケイ素の含有量が、当該燃料改質触媒全体に対して $1.5 \sim 15$ 質量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の燃料改質触媒。

【請求項 4】

20

更に、ハニカム状モノリス担体を有し、このハニカム状モノリス担体に上記燃料改質触媒を担持して成ることを特徴とする請求項 1 ～ 4 いずれか 1 つの項に記載の燃料改質触媒。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 つの項に記載の燃料改質触媒を製造するに当たり、

(a) 酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 及び酸化マグネシウム (MgO) から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物に、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 及びニッケル (Ni) から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属成分を担持して、触媒粒子を得、

30

(b) 次に、平均一次粒子径が $4 \sim 20\text{ nm}$ であるシリカゾルを含む溶液を用い、上記触媒粒子の表面に、シリカゾル粒子を含浸法により分散担持させる、

ことを特徴とする燃料改質触媒の製造方法。

【請求項 6】

(b) の含浸法による分散担持工程における含浸溶液の pH を $4.2 \sim 7.8$ に制御することを特徴とする請求項 5 に記載の燃料改質触媒の製造方法。

【請求項 7】

請求項 4 に記載の燃料改質触媒を製造するに当たり、

(a) 酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 及び酸化マグネシウム (MgO) から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物に、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 及びニッケル (Ni) から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属成分を担持して、触媒粒子を得、

40

(x) 得られた触媒粒子を用いて触媒スラリーを調製し、

(y) 次に、この触媒スラリーをハニカム状モノリス担体に担持し、

(b') しかる後、平均一次粒子径が $4 \sim 20\text{ nm}$ であるシリカゾルを含む溶液を上記触媒担持ハニカム状モノリス担体に含浸し、上記触媒粒子の表面に、シリカゾル粒子を含浸法により分散担持させる、

ことを特徴とする燃料改質触媒の製造方法。

【請求項 8】

50

(b')の含浸法による分散担持工程における含浸溶液のpHを4.2~7.8に制御することを特徴とする請求項5に記載の燃料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、内燃機関などの熱機関からの排気ガスと燃料から水素を含有する改質ガスを生成するのに用いられる燃料改質触媒に係り、更に詳細には、水と二酸化炭素を含有する排気ガスと燃料を長期間に亘って高効率に改質でき、水素濃度の高い改質ガスを生成し得る燃料改質触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、地球環境に対する配慮から、二酸化炭素(CO₂)排出量の低減が叫ばれており、各種燃焼器、内燃機関などから排出されるCO₂削減技術の開発が精力的に行われている。

自動車用内燃機関に関しても、燃焼改善やフリクション低減などによる着実な効率化により、燃費改善がなされてきた。しかし、エネルギー問題が顕著になるに伴って、さらなる高効率化やCO₂削減が求められており、より効果の大きな技術開発が必要となっている。

【0003】

内燃機関からは、排気ガスとともに熱も排出されており、現状では、エネルギーが無駄に捨てられている部分が多い。排気ガス及び排熱のエネルギーを効果的に回収できれば、CO₂を直接削減でき、なおかつ大きな燃費向上効果が得られるはずである。

20

【0004】

排気ガス中の水分及びCO₂を用いて吸熱型の燃料改質反応を行うことで化学的なエネルギー回収が可能であることは知られている。

この場合、排熱供給した燃料よりも熱量の多い水素(H₂)含有改質ガスが得られるのみならず、得られたH₂は内燃機関の燃焼促進効果を有するため、燃焼改善による燃費向上も期待できるので、排熱回収効果も加味されることで、大きなCO₂削減が可能になる。

【0005】

30

そのため、燃費の大幅な改善を狙って、自動車上で排気ガス及び排気熱を利用した燃料改質反応によるH₂生成とその内燃機関への供給法に関しては、既に多くの提案がなされており、排気ガスと燃料を触媒存在下で反応させることが行われている。

ところで、内燃機関では、燃費向上などの観点からEGRも行われているが、例えば、特許文献1では、排気ガスの一部を取り出し、これに燃料の一部を供給して排気循環(EGR)装置が設置された系統内に置かれた改質触媒装置に送り、水蒸気改質反応やCO₂改質反応へ活用することが考慮されている。

また、特許文献2には、炭化水素燃料を改質する触媒が提案されており、酸化物、例えば酸化ランタンを含む担体上に貴金属、例えばロジウムを担持した例が開示されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特公昭61-35375号

【特許文献2】国際公開 WO2005/079978

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、内燃機関の排気ガスを用いて上記吸熱型の改質反応を効果的に促進するには、現状の上記文献にみられるニッケル(Ni)系、ルテニウム(Ru)系、さらにはロジウム(Rh)系などの比較的高性能な貴金属系触媒を用いても、使用温度条件が必ず

50

しも十分とはいえず、そのため、改質触媒の低温活性を向上することが求められている。

さらには、特に、実排気ガス及び実燃料を用いる場合には、コーキングなどによる触媒劣化が無視できず、長期間に亘って安定的に高効率の H_2 生成状態を維持することは容易ではない。

【0008】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、長期間に亘って安定的に燃料改質反応を促進し、高効率な水素生成を維持できる燃料改質触媒及びその製法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

10

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、所定の金属酸化物と金属成分を含む触媒成分に対し、特定の酸化ケイ素粒子を適切に分散させることにより、燃料改質反応を効率的に促進し、しかも長期間に亘って安定的に高効率な水素生成が維持でき、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明の燃料改質触媒は、排気ガスの全部又は一部と燃料から水素を含む改質ガスを生成する燃料改質触媒である。

この改質触媒は、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)及び酸化マグネシウム(MgO)から成る群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物と、

20

白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)及びニッケル(Ni)から成る群より選ばれた少なくとも1種の金属成分と、

酸化ケイ素(SiO_2)を含有し、

上記酸化ケイ素は、上記金属酸化物と上記金属成分を含む触媒の表面に、一次粒子径が $4\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ 以下である粒子として分散していることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の燃料改質触媒の製造方法は、上述の如き燃料改質触媒を製造する方法である。

この製造方法においては、

(a) 酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)及び酸化マグネシウム(MgO)から成る群より選ばれた少なくとも1種の金属酸化物に、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)及びニッケル(Ni)から成る群より選ばれた少なくとも1種の金属成分を担持して、触媒粒子を得、

30

(b) 次いで、一次粒子径が $4 \sim 20\text{ nm}$ であるシリカゾルを含む溶液を用い、上記触媒粒子の表面に、シリカゾル粒子を含浸法により分散担持させる、

ことを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

40

本発明によれば、所定の金属酸化物と金属成分を含む触媒成分に対し、特定の酸化ケイ素粒子を適切に分散させることとしたため、長期間に亘って安定的に燃料改質反応を促進し、高効率な水素生成を維持できる燃料改質触媒及びその製法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の燃料改質触媒の構造を示す模式図である。

【図2】本発明の燃料改質触媒のTEM写真である。

【図3】改質触媒の燃料改質性能を評価する反応装置を示す構成図である。

【図4】改質触媒の初期及び耐久性能を示すグラフである。

【図5】 SiO_2 添加量効果を示すグラフである。

【図6】 SiO_2 粒子径の影響を示すグラフである。

50

【図 7】触媒の製造工程におけるシリカゾル含浸中の溶液 pH の影響を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の燃料改質触媒及びその製造方法について詳細に説明する。まず、燃料改質触媒について説明する。

本発明の燃料改質触媒は、排気ガスの全部又は一部と燃料を接触させて反応させることにより、 H_2 を含む改質ガスを生成する反応系、例えば、燃料改質装置や燃料改質システムに用いられる燃料改質触媒である。

ここで、排気ガスの一部と燃料を接触・反応させることは、代表的には、いわゆる E G R 装置で行われる。

【0015】

本発明の燃料改質触媒は、所定の金属酸化物と、金属成分と、酸化ケイ素を含有する。

ここで、所定の金属酸化物としては、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 又は酸化マグネシウム (MgO)、及びこれらの任意の混合物が用いられる。

また、所定の金属成分としては、白金 (Pt)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd) 又はニッケル (Ni)、及びこれらの任意の混合物が用いられる。

さらに、酸化ケイ素 (SiO_2) としては、一次粒子径が $4\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である酸化ケイ素粒子が用いられる。

【0016】

本発明の燃料改質触媒は、上述の金属酸化物、金属成分及び酸化ケイ素の 3 成分を含むものであるが、上記金属酸化物と金属成分を含む触媒（触媒成分）の表面に、上記酸化ケイ素粒子がほぼ均一に分散していることが重要であり、特に酸化ケイ素粒子が網目状をなすように分散していることが好ましい。

【0017】

上述の如く、本発明の燃料改質触媒は、例えば、ガソリンを燃料とする内燃機関からの排気ガスの全部又は一部とガソリン燃料とを接触させて H_2 を効率的に生成するために用いられる。

しかし、実ガソリン燃料は多種の炭化水素種を含むことから、このような燃料改質触媒はコーキングを誘発し易い状況にある。

【0018】

また、排気ガスには、燃料由来の硫黄 (S) 分に加えて、エンジンオイル由来の硫黄分、リン (P) 分、亜鉛 (Zn) 分などの微量成分が含まれており、触媒性能低下を引き起こす原因となる。

このような状況において、燃料改質触媒が、長期間に亘って高い H_2 生成能を維持するためには、上記触媒性能低下を引き起こす原因物質を触媒表面に接触させないことが肝要であり、本発明では、その役割を SiO_2 粒子が担っている。

【0019】

本発明の燃料改質触媒の一例の構造模式図を図 1 に示したが、同図に示すように、2 次粒子径が $2\text{ }\mu\text{ m}$ 程度の触媒粒子表面を、網目構造で連なった SiO_2 粒子が覆う構造が有効であると考えられる。

実際の触媒粒子表面の構造をより明瞭に観察するため、含浸溶液中の触媒粒子と SiO_2 ゾルの状態を TEM (透過型電子顕微鏡) によって観測した。図 2 に示した TEM 写真から、触媒粒子表面を SiO_2 ゾル粒子が網目状に被覆していることがわかる。

【0020】

このような状態を形成するには、 SiO_2 ゾル粒子の選定、具体的には SiO_2 粒子径、さらには、触媒への添加量、添加方法及び含浸液の pH 制御が重要である。

有効な SiO_2 ゾルの一次粒子径は $4\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ の範囲である。該一次粒子径が 4 nm を下回ると、含浸液中に粒子が安定に分散できずに凝集してしまい、触媒表面上に塊

10

20

30

40

50

状に担持されてしまい、耐久性向上の効果が得られなくなる。逆に、粒径が20nmを超えると、仮に良好な分散性をもって触媒粒子表面に分散されたとしても、被覆面積が小さくなって十分な効果が得られなくなる。

【0021】

SiO₂ゾル粒子の添加量は、燃料改質触媒の総質量に対して1.5～15質量%とすることが好ましい。

SiO₂ゾル粒子の役割は、触媒活性を損なわない程度に触媒表面を被覆することにある。1.5質量%未満では効果が不十分になることがあり、15質量%を超えるとSiO₂粒子による被覆が過剰となり、改質性能に悪影響を及ぼすことがある。

【0022】

本発明の燃料改質触媒の形態としては、燃料改質触媒粉末が、セラミックス製やメタル製のハニカム状又はフォーム状のモノリス担体に塗布されたものが好ましい。

また、ハニカム状の担体におけるセル内部にオフセットフィンを設けた「オフセットハニカム」は、改質触媒の有効利用率を高める上で極めて有効である。

該モノリス担体のセル数乃至はボア数としては、1平方インチ当たり400～900セル程度のものが好ましい。

【0023】

モノリス担体への燃料改質触媒の塗布量は、モノリスの材質にもよるが、50～200g/L程度が好ましい。

気孔を持たないメタル製の担体の場合は、比較的少量の触媒塗布量でも触媒粒子を有効に活用できるが、モノリス担体表面への触媒粒子の付着力が問題となる。

一方、気孔を有するコーゼライトなどのセラミックス製担体では、モノリス担体表面の気孔に触媒粒子が入り込み埋没するために比較的多くの触媒塗布量が必要になるが、モノリス担体表面への触媒粒子の付着力は比較的強固になる。しかし、触媒塗布量が多過ぎると、内側の粒子には燃料分子が到達し難くなるため無駄が生ずる。

特に、200g/Lを超えると、内側に塗布された触媒層には反応燃料分子が到達できない触媒層の割合が無視できなくなり、かつ圧力損失も大きくなるために好ましくない。

【0024】

本発明の燃料改質触媒は、自動車に搭載された内燃機関、燃焼器又は燃料電池などの熱及び排気ガスを発生するデバイスと組み合わせられ、自動車上で該排気ガスの熱を利用することにより水素(H₂)を含む改質ガスを生成する燃料改質システムに用いることができ、このような使い方においてその性能を最大限に活用できる。

この場合の有望な適用例としては、モノリス化された該燃料改質触媒を備えた触媒反応器がEGR装置の系統内に設置され、さらに、吸入空気可変装置を備えるシステムを挙げることができる。

【0025】

特に、上記自動車に搭載された熱及び排気ガスを発生するデバイスが内燃機関であって、該内燃機関の運転条件における空気/燃料質量(A/F)の比がリッチからストイキであるときに該改質触媒は有効に用いられる。

僅かな酸素の添加は、H₂生成を促進するので、EGR系内において、燃料改質触媒の手前で酸素量の制御を行うことが好ましい。その具体的な方法の一つとしては、特許第3918402号に開示されている予測制御に基づいてEGR装置と吸入空気可変装置を作動させる手段が挙げられる。

【0026】

次に、本発明の燃料改質触媒の製造方法について説明する。

本発明の燃料改質触媒は、基本的には、(a)上記所定の金属酸化物に上記所定の金属成分を担持して金属担持触媒粒子を得る工程、(b)得られた金属担持触媒粒子に所定の酸化ケイ素を含浸法により分散担持する工程、を経て製造される。

なお、モノリス担体などの一体構造型担体を使用する場合は、上記の(a)工程の後、(x)得られた金属担持触媒粒子で触媒スラリーを調製する工程、(y)得られた触媒ス

10

20

30

40

50

ラリーをモノリス担体に担持する工程を経た後、(b') 得られた触媒担持ハニカム状モノリス担体に所定の酸化ケイ素を含浸法により担持する工程、を経て製造される。

【0027】

以上のように、本発明においては、触媒への SiO_2 ゾル添加は、所定の金属酸化物へのPtやPdなどの金属成分(触媒成分)担持後に、 SiO_2 ゾルを含む溶液(含浸溶液)を用いた含浸法によって行うのが好ましい。

このように、Ptなど金属成分(触媒成分)を金属酸化物に担持した後、触媒粉末の状態で含浸を行うことも可能であるし、触媒をハニカムやフォームなどのモノリス担体に塗布してモノリス触媒とした後に、 SiO_2 ゾルを含浸担持することも可能である。

【0028】

本発明の燃料改質触媒の製造方法において、 SiO_2 ゾルを含む溶液を用いた含浸法の工程で重要なことは、 SiO_2 ゾル粒子の、触媒表面への分散状態である。

図1に模式的に示したように、網目構造で触媒粒子表面を被覆する状態が好ましい。それには、 SiO_2 ゾルをバラバラによく分散させて触媒表面に配置する方法も考えられるが、本発明では、むしろ、予め SiO_2 ゾル粒子を連結させた状態(網目構造体)を形成しておき、その網を触媒表面に被せることで触媒表面を効果的に被覆するのが有効であることを見出した。

【0029】

このような SiO_2 ゾル粒子の網目構造体を含浸溶液中に形成するには、溶液のpH制御が重要であり、本発明においては、含浸操作中の溶液pHを4.2~7.8に制御することで、有効な網目構造を有する SiO_2 ゾル粒子連結体が見いだした。

【0030】

なお、該含浸溶液のpH制御には、硝酸やアンモニアなど、焼成により容易に除去し得るpH調整剤を用いるのが好ましい。苛性ソーダ、塩酸などでは、触媒性能に影響を及ぼすナトリウム(Na)や塩素(Cl)などが触媒中に残る可能性があるため、好ましくない。

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0032】

<燃料改質触媒の製造>

(実施例1;改質触媒1)

硝酸ランタン($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)の水溶液中に比表面積が $183\text{ m}^2/\text{g}$ の γ -アルミナ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)を投入して、加熱しながら攪拌し、徐々に水分を除去した。得られた粉体をさらに120℃で一昼夜乾燥し、余分な水分を除去し、塊になった部分を粉碎して粉末状にした。次いで、電気炉を用いて大気中で700℃で2時間焼成して、 Al_2O_3 に La_2O_3 が10質量%添加された酸化物担体(金属酸化物)を得た。

次に、希釈した硝酸Rh水溶液に、上記 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末粒子を投入し、加熱しながら攪拌することにより、徐々に水分を除去して乾燥粉末を得た。これを120℃で一昼夜乾燥し、さらに水分を除去した後、500℃で2時間焼成して、Rhが1質量%担持されたRh/ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒粒子を得た。

【0033】

さらに、得られたこの触媒粒子粉末を、平均1次粒子径が8~11nmの分布を有するシリカゾル(日産化学工業株式会社製:商品名スノーテックス-OSゾル)の水溶液に浸漬して含浸を行った。含浸操作中の溶液のpHは5.5であった。

次いで、含浸液をろ過した後、120℃で乾燥し、電気炉を用いて大気中で500℃で1時間焼成し、本例の $\text{SiO}_2\text{-Rh/La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒(改質触媒1)を得た。本触媒における SiO_2 含有量は7質量%であった。

【0034】

10

20

30

40

50

(実施例 2 ; 改質触媒 2)

実施例 1 における硝酸ランタン水溶液を、硝酸ランタンに硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) を加えた混合水溶液に変更した以外は同様の操作を繰り返し、本例の $\text{SiO}_2 - \text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (改質触媒 2) を得た。本触媒における La_2O_3 及び CeO_2 の添加量はそれぞれ 10 質量 % 及び 8 質量 % であった。また、 SiO_2 含有量は 6 質量 % であった。

【 0 0 3 5 】

(実施例 3 ; 改質触媒 3)

実施例 1 における硝酸ランタン水溶液を、硝酸ランタンにオキシ硝酸ジルコニル ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) を加えた混合水溶液に変更した以外は同様の操作を繰り返し、本例の $\text{SiO}_2 - \text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (改質触媒 3) を得た。本触媒における La_2O_3 及び ZrO_2 の添加量はそれぞれ 8 質量 % 及び 10 質量 % であった。また、 SiO_2 含有量は 7 質量 % であった。

10

【 0 0 3 6 】

(実施例 4 ~ 6 ; 改質触媒 4 ~ 6)

実施例 1 の触媒製造工程における触媒粉末のシリカゾル含浸水溶液の濃度を変更した以外は同様の操作を繰り返し、 SiO_2 含有量の異なる改質触媒 4 ~ 6 を得た。それぞれの触媒における SiO_2 含有量は、改質触媒 4 で 1 . 8 質量 % 、改質触媒 5 で 1 2 質量 % 、改質触媒 6 で 1 8 質量 % であった。

【 0 0 3 7 】

20

(実施例 7 ; 改質触媒 7)

実施例 1 の触媒製造工程における触媒粉末のシリカゾルを、平均 1 次粒子径が 1 0 ~ 2 0 n m の分布を有するシリカゾル (日産化学工業株式会社製 : 商品名スノーテックス - O ゾル) に変更した以外は同様の操作を繰り返し、本例の $\text{SiO}_2 - \text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (改質触媒 7) を得た。本触媒における SiO_2 含有量は 7 質量 % であった。

【 0 0 3 8 】

(実施例 8 ; 改質触媒 8)

実施例 1 の触媒製造工程における触媒粉末のシリカゾルを、平均 1 次粒子径が 4 ~ 6 n m の分布を有するシリカゾル (日産化学工業株式会社製 : 商品名スノーテックス - O X S ゾル) に変更した以外は同様の操作を繰り返し、本例の $\text{SiO}_2 - \text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (改質触媒 8) を得た。本触媒における SiO_2 含有量は 7 質量 % であった。

30

【 0 0 3 9 】

(実施例 9 及び 1 0 ; 改質触媒 9 及び 1 0)

実施例 1 の触媒製造工程におけるシリカゾル水溶液への触媒含浸操作中の溶液の p H を 4 . 2 及び 7 . 8 に調整した以外は同様の操作を繰り返し、各例の $\text{SiO}_2 - \text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の改質触媒 9 及び 1 0 を得た。これらの触媒における SiO_2 含有量はともに 7 質量 % であった。

【 0 0 4 0 】

40

(比較例 1 ; 比較改質触媒 1)

実施例 1 の触媒の製造途中過程において得られた $\text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を本例の比較改質触媒 1 とした。

【 0 0 4 1 】

(比較例 2 ; 比較改質触媒 2)

実施例 1 における平均 1 次粒子径が 8 ~ 1 1 n m の分布を有するシリカゾル (日産化学工業株式会社製 : 商品名ノーテックス - O S ゾル) を、平均 1 次粒子径が 4 0 ~ 1 0 0 n m の分布を有するシリカゾル (日産化学工業株式会社製 : 商品名スノーテックス - O U P ゾル) に変更した以外は同様の操作を繰り返し、本例の $\text{SiO}_2 - \text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (比較改質触媒 2) を得た。本触媒における SiO_2 含有量は 8 質量 % であ

50

った。

【0042】

< 触媒性能試験 1 >

図3に示した燃料改質反応装置を用いて上記触媒の燃料改質性能を評価した。

ここでは、市販のレギュラーガソリン燃料を用いて水蒸気改質反応を行った。

反応特性試験に当たり、供試触媒を355 - 500 μm のサイズに整粒した後、100 mgを秤量し、図3の石英反応管（外径6 mm、内径4 mm）に詰めた。触媒層温度は、差し込んだ熱電対により測定できるようになっている。

反応評価にあたり、窒素（ N_2 ）をキャリアガスとして70 ml/min、二酸化炭素（ CO_2 ）を40 ml/min、レギュラーガソリンを0.032 ml/minの流量で供給した。また、ガソリンの平均C数を7.4と見なしして O_2 /Cモル比が0.1、 H_2O /Cモル比が3.3となるよう酸素及び水を供給した。

【0043】

< 反応特性・改質方法 >

図4に示したように、本発明の範囲に属する実施例1～3の改質触媒では、市販実レギュラーガソリンを燃料とした耐久試験において、比較例の触媒に比べて明らかに耐久性が高く、より安定に H_2 濃度の高い改質ガスを生成できることがわかる。

【0044】

図5には、改質触媒の H_2 生成能に対する SiO_2 添加量の影響を示した。特に、 SiO_2 添加量が5～10質量%の範囲の触媒の耐久性が高く、 SiO_2 の効果が現れていることがわかる。

【0045】

図6には、改質触媒の H_2 生成能に対する添加した SiO_2 の一次粒子の大きさの影響を示した。平均一次粒子径が4～20 nmの範囲の触媒が比較的良好な耐久性を示していることがわかる。

【0046】

図7には、改質触媒の H_2 生成能に対する触媒の製造工程におけるシリカゾル含浸中の溶液pHの影響を示した。含浸液のpHが4.2～7.8において、耐久後も改質触媒が、比較的高い H_2 生成能を示すことが分かる。

【0047】

以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

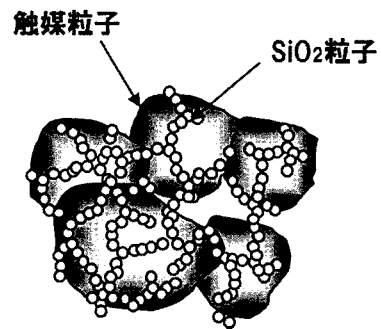
例えば、TEOS（テトラエトキシシラン、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を用いて、触媒表面に SiO_2 粒子を分散させる方法も挙げられる。この場合、エタノールを溶媒として、TEOSを分散させておき、そこに触媒の乾燥粉末を分散させた後、徐々に水を加えてTEOSを触媒表面上で適度に加水分解させることにより、同様の網目状に連結した SiO_2 粒子を形成していくことも可能である。

【産業上の利用可能性】

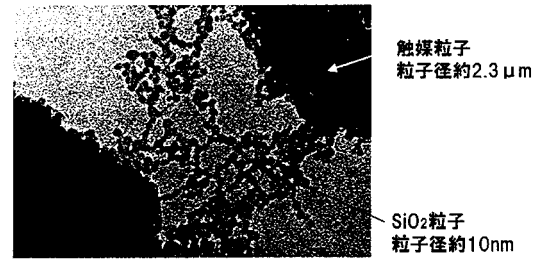
【0048】

本発明の燃料改質触媒によれば、排気ガス乃至は燃料に含まれる各種触媒毒成分から触媒表面を効果的に保護し、長時間に渡って水素（ H_2 ）を高効率に生成し続けることができる。よって、その H_2 を内燃機関の吸気に供給することにより長期間に亘って安定に効率的な燃焼を維持できるため、燃費に優れた内燃機関を提供できる。

【図 1】

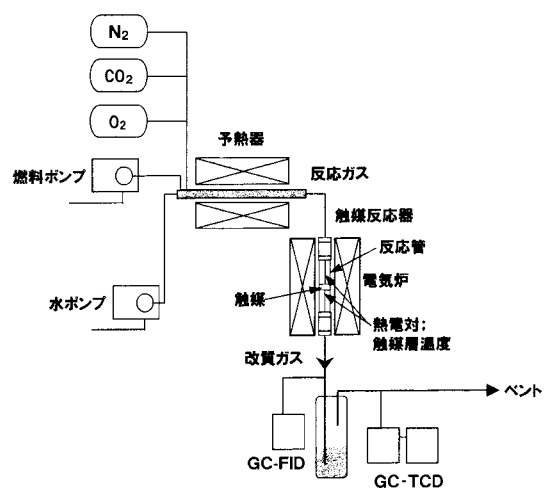


【図 2】



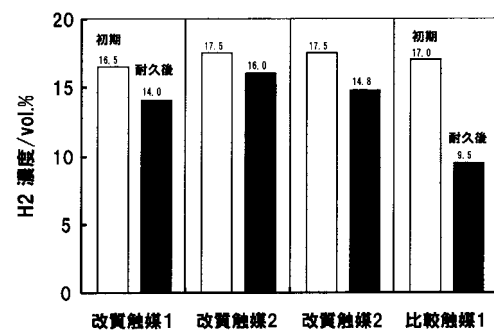
【図 3】

触媒反応装置構成図(試験例)

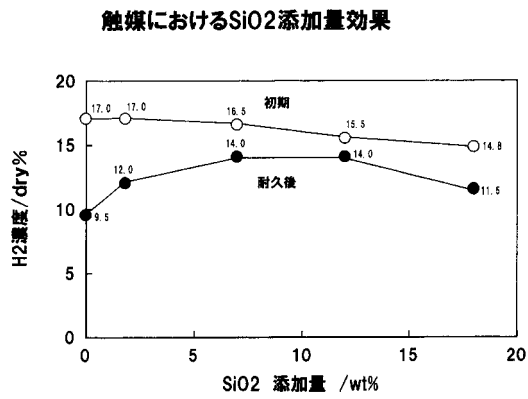


【図 4】

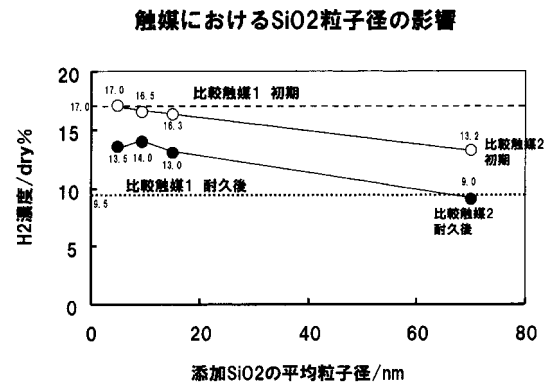
改質触媒の初期および耐久性能



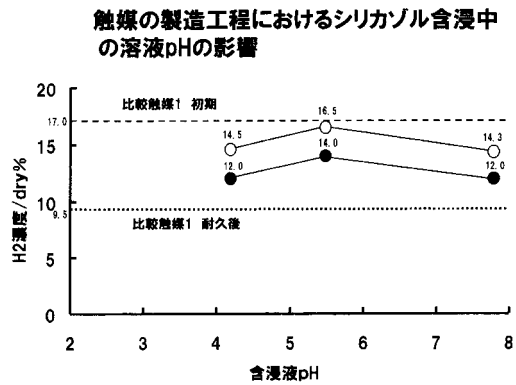
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 AA12 BA01A BA01B BA02A BA02B BA05A BA05B BA06A
BB04A BB04B BB06A BB06B BB12B BC10A BC16A BC16B BC42A BC42B
BC43A BC43B BC51A BC51B BC68A BC71A BC71B BC72A BC75A CA06
CA11 CA14 CA15 CA20 CC17 EA19 EB18Y EB19 EB20 EC03Y
EC28 EE01 FA02 FB15 FB23 FB30 FC08 FC09