

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5281572号
(P5281572)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl.

F 1

B01J 23/80	(2006.01)	B 01 J 23/80	M
C01B 3/16	(2006.01)	C 01 B 3/16	
B01J 37/03	(2006.01)	B 01 J 37/03	B
C01B 31/20	(2006.01)	C 01 B 31/20	A
HO1M 8/06	(2006.01)	H 01 M 8/06	R

請求項の数 11 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-521229 (P2009-521229)
 (86) (22) 出願日 平成19年7月19日 (2007.7.19)
 (65) 公表番号 特表2009-544464 (P2009-544464A)
 (43) 公表日 平成21年12月17日 (2009.12.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2007/057450
 (87) 國際公開番号 WO2008/012255
 (87) 國際公開日 平成20年1月31日 (2008.1.31)
 審査請求日 平成22年7月16日 (2010.7.16)
 (31) 優先権主張番号 06117843.0
 (32) 優先日 平成18年7月26日 (2006.7.26)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ピーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
 n, G e r m a n y
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 ハッチャー, シュテファン
 ドイツ、28857、ズュケ、ミテルヴェ
 ーク、29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低温変換用の触媒及び一酸化炭素と水とを二酸化炭素と水素に低温で変換するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一酸化炭素と水を水素と二酸化炭素に低温で変換するためのクロム非含有触媒であって、
 酸化銅、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムを少なくとも含む混合酸化物を含み、その触媒前駆体の少なくとも 80 質量 % がハイドロタルサイトとして存在し、及び酸化銅含有量が 6 ~ 12 質量 % であり、且つ自然発火性でないことを特徴とする触媒。

【請求項 2】

混合酸化物が、更に少なくとも 1 種の酸化ジルコニウムを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。 10

【請求項 3】

貴金属を含まないことを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の触媒。

【請求項 4】

混合酸化物が、酸化亜鉛を 40 ~ 80 . 5 質量 % 含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 5】

混合酸化物が、酸化アルミニウムを 45 質量 % 以下で含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 6】

混合酸化物が、酸化ジルコニウムを 10 質量 % 以下で含むことを特徴とする請求項 1 ~

5 の何れか 1 項に記載の触媒。

【請求項 7】

一酸化炭素と水とを水素と二酸化炭素に低温で変換するための請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のクロム非含有触媒を製造するための方法であって、

前記触媒は、少なくとも銅、亜鉛及びアルミニウムの化合物を含む前駆体物質から得られ、及び沈殿によって得られ、且つ該沈殿は、塩基性媒体中で行われることを特徴とする方法。

【請求項 8】

炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合物が前記沈殿に使用されることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。 10

【請求項 9】

一酸化炭素と水とを二酸化炭素と水素に低温で変換する方法であって、

酸化銅、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムを少なくとも含む混合酸化物を含み、酸化銅含有量が 6 ~ 12 質量 % であり、及びその触媒前駆体の少なくとも 80 質量 % ハイドロタルサイトとして存在するクロム非含有触媒が使用され、且つ該クロム非含有触媒は、自然発火性でないことを特徴とする方法。

【請求項 10】

低温での変換が、150 ~ 350 の温度で行われることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。 20

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載の方法によって製造された水素を燃料電池に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一酸化炭素 (CO) と水 (H₂O) とを二酸化炭素 (CO₂) と水素 (H₂) に低温で変換するための触媒組成物及び方法（特に燃料電池に使用するためのもの）に関する。更に、本発明は、このような触媒を製造するための方法に関する。該触媒は、クロムを含まない、非自然発火性（自然発火性でないこと）の触媒であって、水ガスシフト反応のための、前駆体としてのハイドロタルサイト相に基づいた触媒である。 30

【背景技術】

【0002】

液体媒体中で、H₂O と CO とを変換させ、H₂ と CO₂ を形成する反応（シフト反応とも称される）を使用した、水素を製造するための方法（特に主として水素、水及び一酸化炭素を含むガス流中に水素を製造するための方法）は、特に、燃料電池に使用するための高純度水素、特にプロトン交換膜（PEMs）に基づいた燃料電池内で使用するための高純度水素を生成するのに有用である。

【0003】

燃料電池は、化学的エネルギーを電気的エネルギーへと直接的に変換し、従って機械的工程を避けるものである。燃料電池は、エネルギー源として種々の適用のために提案されている。燃料電池は、従来の内燃エンジンの効率の 2 ~ 3 倍の効率で運転可能であり、そして一酸化炭素 (CO)、酸化窒素 (NO_x) 又は炭化水素等の汚染物質の放出が非常に少ない。 40

【0004】

PEM 燃料電池（SPE、固体ポリマー電解質、燃料電池としても公知）を含む燃料電池は、還元剤としての水素と酸化剤としての酸素（これらは両方とも電池内に導入される）との間の反応により、電気的エネルギーを発生させる。PEM 燃料電池の場合、アノードとカソードは、通常イオン交換樹脂によって形成されている膜によって互いに分離される。アノードとカソード用に使用される材料は、通常、触媒粒子と密接に混合された、イオン交換樹脂とカーボン粒子の微細な混合物である。このような電池（cell）の典型的な運転では、水素ガスが導電性カーボンブラックに白金を含んだアノードで、電解によりプロ

トンに酸化される。プロトンは、膜（膜は、フルオロスルホン酸ポリマーであって良い）を通る。プロトンが、カソードで電解により還元された酸素と接触すると水（H₂O）が発生する。電子はこの工程（プロセス）の外部回路を流れ、そして電力が供給される。膜と電極の構成例は、特許文献1（U.S.5,272,017）に見出すことができる。

【0005】

燃料電池には、酸素供給源と、水素供給源の両方が機能上必要である。酸素は、空気から（O₂として）純粋な状態で単純に得ることができる。しかしながら、水素は空气中には燃料電池を運転（操作）するのに十分な量で存在しない。

【0006】

通常の炭化水素と比較した場合、分離された状態の水素ガスの（単位体積当たりの）エネルギー密度は低く、このことは、燃料電池に水素を直接的に供給するためには（大半の用途にとって）好ましくないことがある。この理由は、天然ガス、アルコール又はオイル等の通常の炭化水素では、非常に小さな体積中に含まれるエネルギーと同一のエネルギーを得るためにには、水素ガスの場合には、非常に大きな体積が必要になるからである。従つて、上述した炭化水素ベースの燃料を水素ガスに変換することが、燃料電池に適用するための、水素の魅力ある供給源になる。10

【0007】

硫黄等の不純物を出発材料から除去すること、及び変換工程で形成される酸化生成物（例えば、一酸化炭素）の濃度を低減することが、水素製造において試みられている。COが存在すると、COがたとえ低濃度であっても燃料電池は、急速に作動しなくなる。この理由は、COがアノード上の触媒を汚染するからである。CO耐性Pt/Ruアノードが開発されてきているが、しかし、CO濃度が50 ppm未満の水素を供給可能な水素供給源が必要とされている。20

【0008】

高純度H₂（すなわち、硫黄成分とCOの濃度が、燃料電池に使用するために十分に低い水素）を製造する今日の工業的方法は、燃料電池への使用に適用することができない。天然に存在する炭化水素から水素を製造することは、化学工業で広く行われており、例えば窒素と水素からアンモニアを製造すること、又はアルコールの製造で行われている。異なる、高度に発展した触媒が必要とされる非常に多くの工程が、水素の工業的製造で使用されている。例えば典型的には、COの濃度を必要とされる限界値未満、例えば50 ppm未満にすることために、一連の反応が必要とされている。これらの工程の多くには、高圧力（例えば70バールを超える）、高反応温度（しばしば800°Cを超える）が必要であり、そして自己発熱性、自然発火性触媒の使用が必要とされている。このような工程を安全に行うために必要とされる設備の規模と重量は、例えば、自動車や設置されている家庭設備で、多くの燃料電池に適用するためには、あまりに大きい。これらに関連する危険性が、工業的製造サイトの環境では十分に制御されているにもかかわらず、これらは、大半の燃料電池の適用には許容することができない。30

【0009】

水ガスシフト反応（WGS反応）は、広く知られた触媒反応である。この水ガスシフト反応は、（更なる適用とは別に）ガス中で水素を製造するために、COと水蒸気との化学反応によって、そして以下の化学量論に従って進行する。40

【0010】



【0011】

これらの反応を進行させるためには、触媒が必要である。この反応のために必要な典型的な触媒は、酸化鉄と酸化クロムとの（約350°Cの高温での）組み合わせ、又は（約250°Cの低温での）銅と亜鉛材料の混合に基づくものである。WGSが300°C未満の温度で運転（操作）される場合、これは低温変換（LTC）と称される。

【0012】

現在市販されている水ガスシフト反応触媒（WSG触媒）は、燃料電池に適用するには50

、一連の不利な点を有している。市販されている多くのWGSは、これらが大気条件に曝された場合、自己発熱し、及び自然発火する。鉄・クロムに基づいた市販の高温WGS触媒（還元状態）は、大気条件に曝された場合、約400に達する。還元状態の市販の銅・亜鉛ベースの低温WGS触媒も同様の状態を示し、この場合、大気中酸素と接触して750の温度にも達する。酸化セリウム上に還元状態で酸化銅を含むWGS触媒と空気が接触すると、温度は約500～600上昇し、そして白金・セリウムWGS触媒は、約400という類似した温度上昇を示す。多くの場合、このような急速で大きな温度上昇は、触媒の焼結(sintering)を発生させ、触媒の決定的な破壊をもたらす。このような温度上昇は、空气中で、還元状態の触媒を自然発火させるものもある。

【0013】

10

反応状態を正確に監視でき、そして空気との接触を防止するために、安全な手段が採られるので、上述した材料は、工業的な合成に使用するのに適切であるが、この一方で、このような触媒は、自動車や設置（固定）された家庭用機器等の燃料電池適用製品（構成）に導入される場合には、実質的な危険性を有している。

【0014】

触媒中に使用される多くの材料は、非常に高価でもあり、従ってより安価で、そして同程度以上の活性を有する触媒が研究されている。

【0015】

WGS触媒が、集中的に研究されてきた。概要が、非特許文献1（Jaques Barbier and Daniel Duprez, Applied Catalysis B: Environmental 14 (1994) 105 to 140 “Steam effects in three way catalysts”）に記載されており、この文献では、酸化アルミニウムに担持された系、酸化セリウム促進剤、及び白金（Pt）、ロジウム（Rh）及びパラジウム（Pd）を含む貴金属系を含む一連の触媒系が詳細に論じられている。

20

【0016】

特許文献2（WO02/26619A2）には、WGS反応用の、自然発火性が低い触媒が記載されている。該触媒は、活性組成としてCuをアルミナ上に含み、酸化セリウム及び酸化クロムが加えられており、そして担体材料は活性成分で含浸されている。酸化クロムは発癌性であり、そして使用者（顧客）にとって取り扱いが困難なので、触媒に加えることは望ましくない。

30

【0017】

自然発火性の触媒が不利なことは明らかである。触媒を空气中で安定にする目的で活性化と不動態化を行うためには、長い手順を正確に行う必要がある。更に、これらの手順を行うためには、特殊な装置、例えば流量計(flow meter)が必要である。銅触媒の還元は発熱性である。このために、通常は自然発火性である、銅に基づいた変換（LTC）触媒は、温度とキャリヤガス（通常、窒素又は天然ガス）を介して行われる還元ガス（通常、水素）の計量添加との両方について、集中的な監視を必要とする。典型的な活性手順では、キャリヤガス中の水素（該水素のキャリヤガス中の量は少量である）が、低温で触媒に通される。次に触媒床の温度は、中間温度にまでゆっくりと上昇される。この温度に達すると、キャリヤガス中の水素の濃度が徐々に増加される。これらの中間的工程は、触媒床が完全に還元されるまで継続される。温度を230未満に維持するために、適切な予防処置がなされる。この理由は、この温度の基準値を超えると、銅触媒は、焼結を開始するからである。類似した方法で、使用した自然発火性触媒を反応器から安全に取り出すために、適切な制御と手順を使用する必要がある。この理由は、銅含有材料が酸化され、発熱反応が再度発生してしまうからである。触媒は、反応器から安全に取り出すために、不動態化工程を必要とする。典型的な不動態化の手順では、空気を不活性キャリアガス（通常は窒素）に徐々に計量導入し、酸素濃度を徐々に増加する。ゆっくりとした、段階的な空気濃度の増加は、特殊な流量計と監視設備を必要とする（非特許文献2（Catalyst Handbook Second Edition; Twigg, M.V., Ed. 40

40

; Wolfe Publishing, 1989)。材料の活性化と不動態化を行うための処理と関連する設備は、ユーティリゼーションプロブレムと自然発火性のLTC触媒のコスト高の一因になる。

【0018】

非特許文献3 (Journal of Power Source 118 (2003) 61 to 65, Engelhard Corporation, represented by W. Ruettlinger, O. Ilinich and R. J. Farauto) には、Selektbraシフト触媒が記載されており、該触媒は、通常のCu-ZnO触媒に代わり、非自然発火性であると言われている。2500 h⁻¹の低GHSV及び8%のCO、10%のCO₂、43%のH₂、26%のH₂Oというガス組成で、この触媒は220度で、シフト反応中に平衡を達成する。この文献の図4に示されているように、触媒は空気と接触して僅かに非活性化される。図5(図5は、凝縮した水(condensate water)に対する触媒の安定性を示すことを意図している。)は、同様に非活性化を示している。対応する方法が、特許文献3 (WO 02 / 26619) に開示されている。

10

【0019】

非特許文献4 ("Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts, a new and efficient method for the production of CO-free hydrogen for fuel cells", Chem. Commun. (1999), 2341 - 2342, S. Velluet al.) には、Cu/Zn/Al/(Zr)含有触媒が記載されており、該触媒は、酸素を加えることにより、メタノールの改質に高い安定性及び触媒活性を示すものである。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】US 5,272,017

【特許文献2】WO 02 / 26619 A2

【特許文献3】WO 02 / 26619

【非特許文献】

【0021】

30

【非特許文献1】Jaques Barbier and Daniel Duprez, Applied Catalysis B: Environmental 4 (1994) 105 to 140 "Steam effects in three way catalysts"

【非特許文献2】Catalyst Handbook Second Edition; Twigg, M. V., Ed.; Wolfe Publishing, 1989

【非特許文献3】Journal of Power Source 118 (2003) 61 to 65, Engelhard Corporation, represented by W. Ruettlinger, O. Ilinich and R. J. Farauto

40

【非特許文献4】"Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts, a new and efficient method for the production of CO-free hydrogen for fuel cells", Chem. Commun. (1999), 2341 - 2342, S. Velluet al.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

大気中酸素と接触する際に発熱が相当に低いWGS触媒であって、製造コストが低く、

50

現存する系と少なくとも同等の触媒活性を有し、大気中酸素と接触する際、又は触媒上の水の凝縮(condensation)の際に安定した性能を有し、及び安定した形状を有し、燃料電池の適用に使用するのに耐久性を有し及び実用的であるWGS触媒が求められてきた。特に、触媒は、典型的なスタートアップ及びシャットダウン(触媒上の水の凝縮、又は触媒上に空気を通過させることによるシャットダウン、すなわち雰囲気の変化)において良好に存続する必要がある。

【0023】

従って、本発明は、このようなWGS触媒を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明に従えば、この目的は、酸化銅、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムを少なくとも含む混合酸化物を含み、触媒前駆体は、特に主としてハイドロタルサイトとして存在し、及び酸化銅含有量が20質量%以下であることを特徴とする触媒によって達成される。

10

【0025】

従って、本発明は、一酸化炭素と水とを水素と二酸化炭素に低温で変換するためのクロム非含有触媒であって、酸化銅、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムを少なくとも含む混合酸化物を含み、触媒前駆体は、特に主としてハイドロタルサイトとして存在する触媒を提供する。酸化銅含有量は、20質量%以下である。

【0026】

更に本発明は、このような触媒を製造するための方法、及び一酸化炭素と水とを二酸化炭素と水素に低温で変換するための方法を提供する。

20

【0027】

約200～300の比較的低い温度の範囲で、平衡反応 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ に使用される銅含有触媒は、その活性化状態では、通常自然発火性である。この理由は、還元された金属銅の割合が高いからである。驚くべきことに、銅の割合を低くすることにより、還元状態であっても自然発火性にならず、それにもかかわらず必要な活性を有している触媒を製造できることがわかった。更に、本発明の触媒は、典型的なスタートアップ及びシャットダウン工程下においても、特に、驚くべきことに、雰囲気の変化と水蒸気の凝縮が発生する場合でも活性の低下を被ることがないことがわかった。

【発明を実施するための形態】

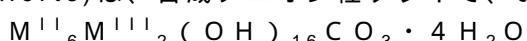
30

【0028】

本発明の触媒は、少なくとも CuO 、 ZnO 及び Al_2O_3 、特に好ましくは少なくとも CuO 、 ZnO 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含む混合酸化物を含む。

【0029】

これら触媒の構造的なベースは、ハイドロタルサイトである。ハイドロタルサイト(hydrotalcite)は、合成アニオン性クレイで、おおよその組成が：



(但し、 M^{II} が、少なくとも1種の二価の金属イオンであり、そして M^{III} が、少なくとも1種の三価の金属イオンである。)

のブルース石状の層を有している。

40

【0030】

本発明に従えば、 M^{II} は、銅及び亜鉛であるが、他の二価の金属カチオン、例えば、 Fe 、 Co 、 Mg 、 Ca 、 Mn 、 Ni 、 Sr 、 Ba 、好ましくは Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 又は Ni も追加的に含むことが可能である。

【0031】

本発明に従えば、 M^{III} はアルミニウムであるが、しかし他の三価の金属カチオン、例えば、ランタニド、 La 、 Sc 、 Y 、 Ga 、 In 及び Fe から成る群れから選ばれるもの、好ましくはランタニド、 La 、 Sc 及び Y から成る群れから選ばれる元素も追加的に含むことが可能である。

【0032】

50

本発明の触媒では、上述した元素は、触媒前駆体をか焼した後には、酸化物として以下の割合で存在する：

CuO：2～20質量%、好ましくは4～15質量%、特に好ましくは6～12質量%；
ZnO：40～80.5質量%、好ましくは50～77質量%、特に好ましくは60～75質量%；

Al₂O₃：17.5～45質量%、好ましくは17.5～35質量%、特に好ましくは17.5～25質量%。

【0033】

ハイドロタルサイト構造タイプを得るために、Al₂O₃は触媒中に少なくとも17.5質量%の割合で存在する必要がある。 10

【0034】

このことについての更なる詳細は、F. Trifirero et al., Preparation and Properties of Copper Synthetic Clays, in: Characterization of Porous Solids, editor: K. K. Unger et al. (1988), page 571ffに記載されている。

【0035】

混合酸化物は、更に酸化ジルコニウムを0～10質量%、好ましくは1～7質量%、特に好ましくは2～5質量%含む。 20

【0036】

ZrO₂は、触媒として機能するために、個々の活性サイトがより容易に接近できるよう層構造が「割れた（開いている）」状態を確実にする。この有利な効果を達成するために、特定の実施の形態では、例えば約2.5質量%のZrO₂が使用される。

【0037】

COに対して同様に高い親和力を有するTiO₂、SiO₂及び/又はMnO₂の（可能な）添加が同様な役割を果たす。 20

【0038】

本発明に従う有利な酸化物とは別に、混合酸化物は更なる酸化物、例えばアルカリ土類金属酸化物を含むことができる。このような更なる酸化物が混合酸化物に含められた場合、これらは25質量%以下の量、好ましくは10質量%以下の量で存在する。 30

【0039】

本発明の触媒は、上述した混合酸化物だけでなく、しかし例えば、通常の不純物として発生する少量の更なる化合物も（必然的に）含むことができる。

【0040】

本発明の触媒は、クロムを含まない(chromium-free)。

【0041】

これは、貴金属を含まないことが有利である。上述した温度範囲では、シフト反応について、貴金属は非常に高い、従って非経済的な濃度でしか充分な活性を示さない。

【0042】

本発明の触媒の前駆体は、本発明に従い、主としてハイドロタルサイトとして存在する。しかしながら、酸化アルミニウムやこれに類似する物等の他の構造も更に存在可能である。本発明の目的のために、「主として」は、少なくとも80質量%、有利なことには少なくとも90質量%、特に有利なことには少なくとも95質量%を意味する。 40

【0043】

ハイドロタルサイト構造は、XRDによって確認される。

【0044】

一酸化炭素と水とを水素と二酸化炭素に低温で変換するための触媒は、前駆体物質の沈殿（析出）によって製造することができる。

【0045】

使用する出発材料は、銅、亜鉛及びアルミニウム及び所望により、上述した更なる元素 50

である。

【0046】

含まれるアルミニウムは、種々の構造的な変形物、例えばベーマイト又はアルミナゾルとして供給することができる。他の材料についての可能な出発材料は、硝酸塩、塩素化合物、炭酸塩、酢酸塩又はサルフェートの状態のこれらの塩である。金属カチオンの硝酸塩、炭酸塩、及び酢酸塩を使用することが特に好ましい。

【0047】

本発明に従えば、沈殿相は、主としてハイドロタルサイトである。この構造を得るために、pH値と温度の維持に特に注意を払う必要がある。

【0048】

沈殿は、塩基性媒体中で行うことが有利である。この目的のために、炭酸ナトリウムとNaOHの混合溶液を使用することが好ましく、2モルのNaOHと0.3モルの炭酸ナトリウムの混合溶液を使用することが特に好ましい。しかしながら、沈殿は、他の塩基性溶液を使用して行うことも可能である。7.2を超えるpHで行うことが好ましく、7.5を超えるpHで行うことが特に好ましい。

【0049】

沈殿は、10~80、好ましくは15~50、特に好ましくは20~40出行うことが有利である。

【0050】

沈殿の後、触媒は通常の方法で、洗浄、乾燥され、可能であれば「か焼」され、及びグラファイト又は他の滑剤と一緒にタブレット化される。タブレット化した後、更にか焼を行うことができる。

【0051】

本発明に従い製造される触媒は、自然発火性ではない。材料の自然発火性は、EC guideline 92/69/EEC, appendix A.13に従い測定される。更なる可能なテストは、“test for spontaneous ignition” using the test method of Grewer (VDI 2263, leaflet 1, chapter 1.4.1)であり、該テストでは、体積が10mlのサンプルを、大気中酸素と接触させた時の温度上昇が観察される。他の可能なテストは、“wire basket method”で、このテストは、輸送の目的のために自然発火を分類するのに用いられる(GGVS/ADR appendix A, UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations, sections 2.4.3.2f and Manual of Test and Criteria, section 33.3)。

【0052】

本発明の触媒は、上述した3種のテストによれば、自然発火性ではない。

【0053】

触媒の温度的な特性(挙動)を定量化するために、以下のテストを採用した。

【0054】

触媒を粉碎し、そして350で、水素/アルゴン雰囲気で還元した。次にこれらを250で2時間、O₂を10%含むガス流に曝した。酸化還元におけるDTA信号は、反応で発生する熱に比例し、従って、自然発火性に比例する。

【0055】

図1は、ハイドロタルサイト前駆体から得られたCu触媒のCu含有量に対する、熱発生の依存性を示している。空気と還元された触媒との接触による自然発火性の危険性は、これを使用することにより相当に低減される。危険性(risk)が低減することにより、触媒は、その活性化と不動態化の両方において、取り扱いが相当に容易化(単純化)される。

【0056】

本発明の触媒の触媒活性は、現存の系に匹敵する。しかしながら、雰囲気の変化及び水

10

20

30

40

50

蒸気の凝縮が発生した場合でも、本触媒は活性が低下しないという有利性を有している。この両方の段階（工程）は、燃料電池のスイッチの「入り」と「切り」の典型的な条件なので、雰囲気の変化（切替）又は水蒸気の凝縮が活性の不利になる低下を引き起こさないことが重要である。

【0057】

本発明の触媒は、安定性、耐久性が良好で、そして経済的（安価）に製造可能である。空気との接触により活性組成が焼結する危険性は非常に低い。本発明の触媒は、使用後、及び水蒸気の凝縮の後であっても、十分な硬度と側面圧縮強度(lateral compressive strength)を有する。

【0058】

本発明の触媒は、如何なる状態、例えばモノリスへの被覆として、押出成形物又はペレット状の成形体として、又は粉末として使用可能である。摩耗とダスト発生を回避するために、機械的に安定な状態が好ましい。

【0059】

本発明は、改良されたWGS触媒のための全ての必要条件を充たす。従って、本発明の触媒は、ガス流から水素を製造するのに適切であり、そして燃料電池への適用に実用可能である。

【0060】

一酸化炭素と水とを二酸化炭素と水素に低温で変換するための、本発明の方法は、酸化銅、酸化亜鉛及び酸化アルミニウムを少なくとも含む混合酸化物（酸化物混合物）を含み、触媒前駆体は、特に主としてハイドロタルサイトとして存在し、及び酸化銅含有量が20質量%以下である、クロム非含有触媒を使用するという点で、従来技術の通常の方法とは異なる。

【0061】

更に、WGS反応は、通常の条件下に行うことができる。150～350 の温度、特に好ましくは180～320 の温度でWGS反応を行うことが有利である。しかしながら、本触媒は、従来技術の通常のLTC触媒が使用可能な温度で行われるWGS反応に使用することも適切である。

【0062】

有利な適用例では、本発明の方法は、COと水を含むガス流又はガスサンプルから水素を製造するために行われる。他の適用では、本発明の触媒は、WGS反応を使用してガス流から水素を生成する化学的方法の中間工程に使用することができる。

【0063】

本発明が提供するWGS触媒と該WGS触媒を使用する方法は、空気と還元状態の触媒とが接触することによる自然発火性の危険性を相当に低減する。

【0064】

以下に実施例を用いて本発明を詳細に説明する。しかし、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0065】

本発明の枠内で示された用語の概念は、以下のように定義又は説明される：

「雰囲気の変化」：運転（操作）温度で、運転ガス（CO、CO₂、H₂O、H₂、N₂）が遮断され、そして空気が触媒に通される。数分後、運転ガスが触媒に再び通される。

【0066】

「水蒸気の凝縮」：この工程が行われる間、反応器の入口と出口が閉められる。反応器は一晩冷却される。運転ガス（operating gas）中に含まれている水が触媒上に凝縮する。通常、12～16時間後に、運転ガスを使用して反応器が再度運転される。

【0067】

「DTA」：「温度差分析(differential thermal analysis)」は、サンプルによって放出又は吸収された熱（発熱又は吸熱）を温度及び／又は時間の関数として測定する方法

10

20

30

40

50

である。

【0068】

「GHSV」：「ガス時空速度(gas hourly space velocity)」は、標準温度と標準圧力で、触媒1リットル及び1時間当たりの反応ガスのガス流をリットルで測定するものである。

【0069】

「側面圧縮強度」、「LCS」：側面圧縮強度は、圧力をその側面に施した時の、材料の安定性の測定である。この測定のために、材料を2個のパンチの間にクランプし(初期の力: 0.5 N)、次に1.6 mm/minの速度で互いに向かう方向に移動させ、そして材料を壊す。材料を壊すのに必要とされた力を記録する。少なくとも20個の成形体の統計的評価により、データが得られる。

【0070】

実施例1.1

以下の組成: CuOが8質量%、ZnOが72質量%、Al₂O₃が17.5質量%、ZrO₂が2.5質量%、を有する触媒の合成

1.031 kgのCu硝酸塩溶液(19.4%濃度)、9.983 kgのZn硝酸溶液(18.03%濃度)、及び5.388 kgのAl硝酸塩溶液(8.12%濃度)を混合した(溶液1)。0.1462 kgのZr炭酸塩を0.179 kgのHNO₃(69.3%濃度)に溶解した(溶液2)。溶液3を、2モルのNaOH及び0.3モルの炭酸ナトリウム溶液から作成した。溶液3を最初に挿入し、そして溶液1と溶液2を同時に挿入した。

【0071】

この混合物を50℃に加熱し、そして更に1時間攪拌した。最終的なpHは、8.0であった。

【0072】

次にサンプルを濾過し、洗浄、乾燥し、550℃で4時間加熱し、そしてグラファイトを加えた後、最終的にタブレット化した。

【0073】

実施例1.2 - 比較例(WO02/26619A2に類似)

以下の組成: CuOが8質量%、CeO₂が15質量%、Cr₂O₃が2質量%、Al₂O₃が75質量%、を有する触媒の合成

WO02/26619A2、実施例2に記載したように、Al₂O₃球体DD-442を500℃に加熱した(表面積: 230 m²/g)。硝酸セリウム、硝酸クロム、及び硝酸銅を球体に連続的にスプレーし、そしてそれぞれの場合において、含浸の後、500℃でか焼した。

【0074】

実施例1.3 - 比較例(典型的な銅高含有触媒)

以下の組成: CuOが49質量%、ZnOが30質量%、Al₂O₃が18.5質量%、ZrO₂が2.5質量%、を有する触媒の合成

Cu、Zn及びAlの硝酸塩溶液を、酸化物(質量%)の比が49:30:18.5で混合した。更に、炭酸ジルコニアを、酸化物の比が2.5%で濃縮硝酸中に溶解した。水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液を作成した。溶液を組合せ、攪拌し、そして触媒前駆体を沈殿(析出)させた。次にサンプルを濾過、洗浄、乾燥し、550℃で4時間過熱し、そして実施例1.1に類似した方法で最終的にタブレット化した。

【0075】

実施例1.4 - 比較例(Al₂O₃上のCuO含有量が低いもの)

以下の組成: Al₂O₃上で、CuOが8質量%、CeO₂が14質量%、を有する触媒の合成

Sasol Al₂O₃球体を、磁製皿に置き、そして硝酸セリウムを滴下させて(攪拌させながら)加えた。含浸の後、球体を更に簡単に攪拌し、そして直ちに乾燥し、そしてか

10

20

40

50

焼した。最初の工程と類似して、第2の工程では、球体をCu硝酸塩溶液で被覆した。各場合において、120℃で2時間、乾燥を行い、そしてマッフル炉中で、550℃でか焼を行った。

【0076】

実施例1.5：- 比較例(Cr₂O₃の添加)

以下の組成：CuOが8%、ZnOが67%、Al₂O₃が17.5質量%、ZrO₂が2.5質量%、Cr₂O₃が5質量%を有する触媒の合成

Cr硝酸塩溶液を(溶液1に)追加的に加え、そして実施例1.1の手順を行った。

【0077】

実施例1.6：- 比較例(Al₂O₃無し)

以下の組成：CuOが8質量%、ZnOが89.5質量%、ZrO₂が2.5質量%、を有する触媒の合成

もっぱらZn硝酸塩溶液から成る溶液1を使用し、実施例1.1の手順を行った。

【0078】

実施例1.7：- 比較例(Al₂O₃の代わりにCe₂O₃を使用)

最終組成：CuOが10質量%、ZnOが50質量%、Ce₂O₃が37.5質量%、ZrO₂が2.5質量%

Al硝酸塩溶液の代わりにCe硝酸塩溶液を使用し、そして実施例1.1の手順を行った。

【0079】

実施例1.8：(組成のバリエーション)

以下の組成：CuOが8%、ZnOが59.5%、Al₂O₃が30質量%(こものの13質量%はVersalとして)、ZrO₂が2.5質量%、を有する触媒の合成

Versalとして酸化アルミニウムの一部(13質量%)を加え、実施例1.1の手順を行った。

【0080】

実施例1.9：(組成のバリエーション - Fe₂O₃の添加)

以下の組成：CuOが8質量%、ZnOが67質量%、Al₂O₃が17.5質量%、ZrO₂が2.5質量%、Fe₂O₃が5質量%、を有する触媒の合成

(溶液1に)Fe硝酸塩溶液を加え、そして実施例1.1の手順を行った。

【0081】

実施例1.10：(組成のバリエーション)

以下の組成：CuOが8質量%、ZnOが82質量%、Al₂O₃が7.5質量%、ZrO₂が2.5質量%、を有する触媒の合成

実施例1.1に類似した方法を使用した。

【0082】

実施例1.11：(組成のバリエーション)

以下の組成：CuOが8質量%、ZnOが74.5質量%、Al₂O₃が15質量%、ZrO₂が2.5質量%、を有する触媒の合成

実施例1.1に類似した方法を使用した。

【0083】

実施例1.12：(組成のバリエーション)

以下の組成：CuOが6質量%、ZnOが74質量%、Al₂O₃が17.5質量%、ZrO₂が2.5質量%、を有する触媒の合成

実施例1.1に類似した方法を使用した。

【0084】

実施例1.13：(組成のバリエーション)

以下の組成：CuOが10質量%、ZnOが70質量%、Al₂O₃が17.5質量%、ZrO₂が2.5質量%、を有する触媒の合成

実施例1.1に類似した方法を使用した。

10

20

30

40

50

【0085】

実施例1.14：(組成のバリエーション)

以下の組成：CuOが12質量%、ZnOが68質量%、Al₂O₃が17.5質量%、ZrO₂が2.5質量%、を有する触媒の合成

実施例1.1に類似した方法を使用した。

【0086】

図1に、Cu触媒の酸化で発生した熱についての試験の結果を示す。該試験で使用したCu触媒は、実施例1.1に記載した方法で製造したもので、異なる組成を有しており、そして図は、Cu含有量の関数としてプロットしている。前駆体中のCu含有量が、12質量%未満の場合、触媒は非自然発火性領域に存在する。

10

【0087】

実施例2.1

加熱式反応器内に触媒を挿入した。反応器内に存在する活性銅の量が同一になるように体積を調節した。温度を上昇させ、水素の存在下に触媒を還元した。

【0088】

以下の組成、COが4体積%、CO₂が8体積%、N₂が28体積%、H₂が30体積%、H₂Oが30体積%、を有するガス組成物を7500 h⁻¹のGHSVで通した。130から300への温度勾配が施され、触媒が反応の平衡を達成する温度が測定された。

【0089】

結果を表1に示す。

20

【0090】

実施例2.2

実施例2.1で記載した装置内で、約200で、触媒における雰囲気の変更(切替)を行った。百分率は、オフガス(排ガス)中のCO濃度の変化を示す。従って、第1の触媒について、-20%は、雰囲気が変化した結果、雰囲気を変化させる前の値と比較して、CO濃度が20%低下したことを意味する。このことは、触媒が相当に活性化されていることを意味する。

【0091】

結果を表2に示す。

【0092】

30

実施例2.3

実施例2.1に記載した装置内で、触媒上の水蒸気の凝縮を行った。次に触媒(リフォーマット下に)130にし、そして実施例2.1に記載した温度勾配を施した。触媒が反応の平衡を達成する温度を測定した。

【0093】

表2に結果を示す。

【0094】

実施例2.4

GHSVが5000 h⁻¹、及び以下のガス組成、COが8体積%、CO₂が10体積%、H₂が43体積%、H₂Oが26体積%で、実施例2.1に類似した方法で、実験を行った。触媒は200で、熱力学的な平衡を達成した。

40

【0095】

【表1】

表1

触媒	平衡の達成 (°C) 記載：実施例2.1
実施例1.1	230°C
実施例1.2	240°C
実施例1.3	> 300°C
実施例1.4	250°C
実施例1.5	260°C
実施例1.6	280°C
実施例1.7	> 300°C
実施例1.8	245°C
実施例1.9	235°C
実施例1.10	240°C
実施例1.11	235°C
実施例1.12	260°C
実施例1.13	220°C
実施例1.14	215°C

10

20

【0096】

【表2】

表2

触媒	雰囲気の変化による変化(%) 記載：実施例2.2	水蒸気の凝縮後の平衡の達成 (°C) 記載：実施例2.3
実施例1.1	16 h ^[1] で -20%	230°C ^[1]
実施例1.2	16 h ^[1] で +/- 0%	240°C ^[1]
実施例1.3	28 h ^[2] で +/- 0%	> 300°C ^[2]

30

【0097】

¹反応器から除去した後、機械的硬度は、なお良好であった（側面圧縮強度 > 5 N）。

40

【0098】

²反応器から除去した後、機械的硬度は、不十分であった（測定不可能であった）。

【0099】

要求される、220（代表的な反応温度 = 250）という低温、及びGHSV = 5000 標準ガス 1 / 触媒 1 · h の実験で、本発明に従う触媒（ハイドロタルサイト構造：CuO が 10 質量 %）は、熱力学的平衡において、約 99 % の CO 変換を達成し、そして従来技術の Cr 含有触媒（WO02 / 26619 に従う触媒の複製品）と同等であるか、若干良好であった。Cr 非含有の比較触媒は、本発明に従う触媒と比較して、その性能は相當に劣るものであった。

図2は、触媒 1.1 での代表的な測定曲線を示している。

50

図3は、触媒1.1での雰囲気の変化を示している。

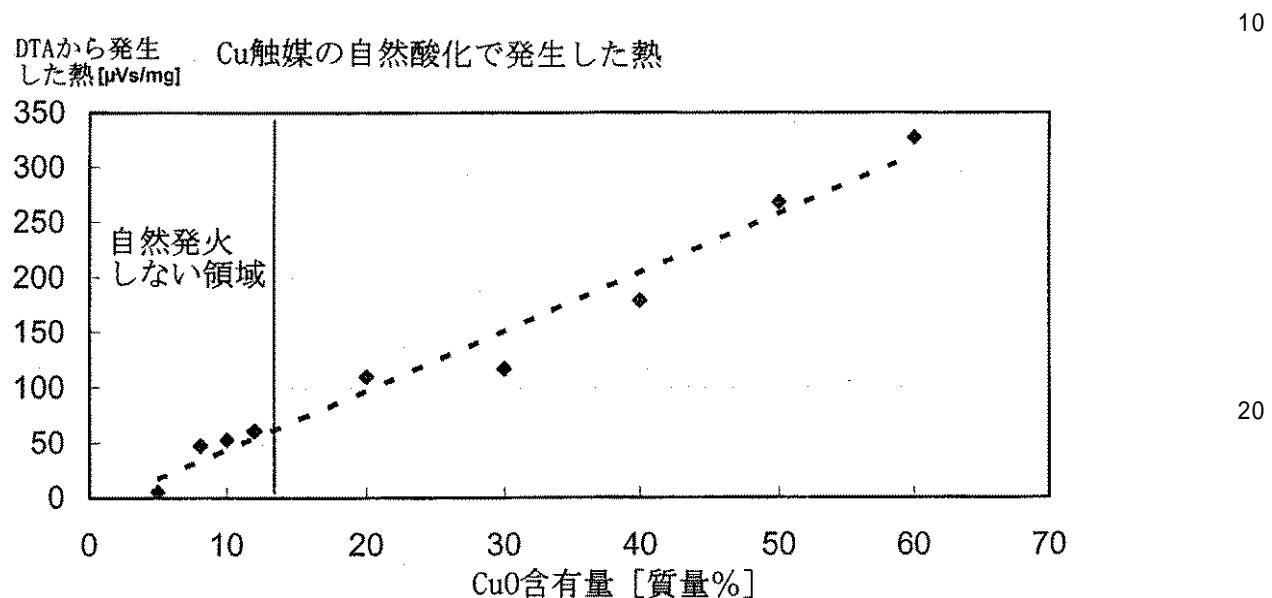
【0100】

図1

実施例1.1に記載された方法で製造された、異なる組成を有するCu触媒の酸化で発生した熱の実験で、Cu含有量の関数としてプロットしている。

前駆体中のCuO含有量が12質量%未満の場合、触媒は自然発火しない範囲に存在する。

【0101】



【0102】

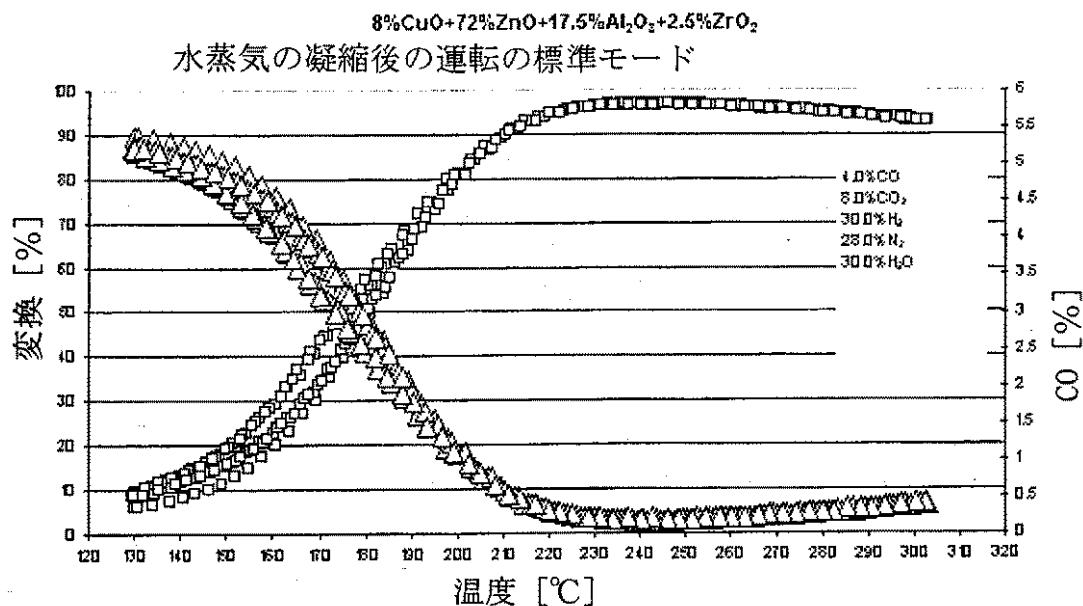
異なるCu含有量を有する触媒のためのDTA測定信号 $\mu V / mg$ 。触媒前駆体中のCuO含有量が12質量%で、発熱は、材料が自然発火性のものとして分類されるものであった。

【0103】

図2

触媒1.1での代表的な測定曲線

【0104】



【0105】

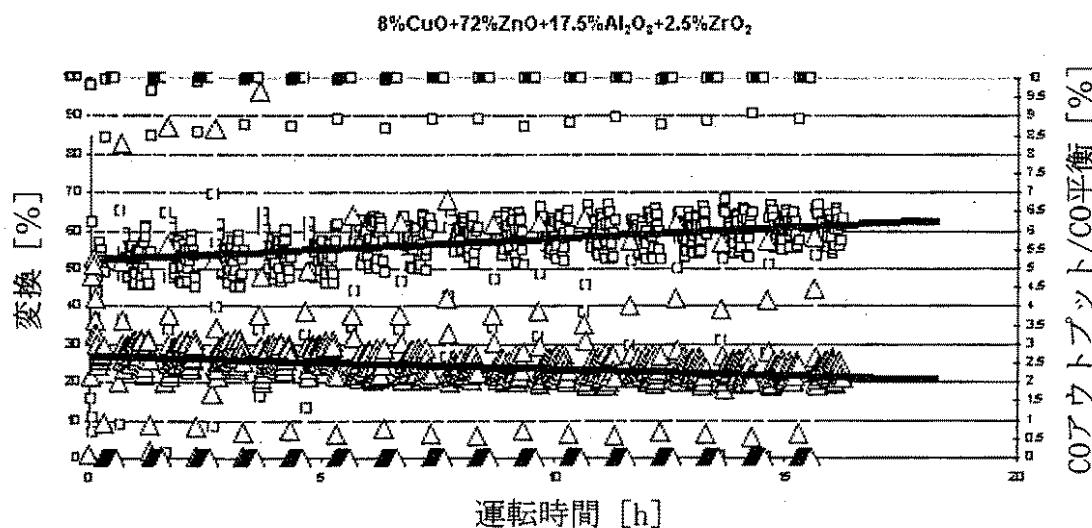
(プロットについて) 三角形は、CO濃度を示している。四角形は、反応器内の変換を示している。230で、反応の平衡が達成された。

【0106】

図3

触媒1.1での雰囲気の変化

【0107】



【0108】

(プロットについて) 四角形は、変換を示している(すう勢線を引いた)。
三角形は、出口におけるCO濃度を示している(すう勢線を引いた)。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01M 8/04 (2006.01) H 01M 8/04 G
H 01M 8/10 (2006.01) H 01M 8/10

(72)発明者 ヘッセ, ミヒヤエル
ドイツ、67549、ヴォルムス、ヴァインビートシュトラーセ、10

(72)発明者 ヘルツレ, マルクス
アメリカ合衆国、テキサス州、77381-6522、ザ ウッドランズ、サマー ストーム プ
レイス、106

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特表2005-520689 (JP, A)
特表2004-525047 (JP, A)
特表2006-511426 (JP, A)
特表2006-523177 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 01 J 21/00 - 38/74
C 01 B 3/16
C 01 B 31/20
H 01 M 8/04
H 01 M 8/06
H 01 M 8/10