

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5889613号
(P5889613)

(45) 発行日 平成28年3月22日 (2016. 3. 22)

(24) 登録日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 37/08 (2006. 01)

B O 1 J 37/08

B O 1 J 32/00 (2006. 01)

B O 1 J 32/00

B O 1 J 23/755 (2006. 01)

B O 1 J 23/755

M

C O 1 B 3/58 (2006. 01)

C O 1 B 3/58

請求項の数 17 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2011-257842 (P2011-257842)
 (22) 出願日 平成23年11月25日 (2011. 11. 25)
 (65) 公開番号 特開2013-111496 (P2013-111496A)
 (43) 公開日 平成25年6月10日 (2013. 6. 10)
 審査請求日 平成26年10月9日 (2014. 10. 9)

(73) 特許権者 504145364
 国立大学法人群馬大学
 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
 (73) 特許権者 000004374
 日清紡ホールディングス株式会社
 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番1
 1号
 (74) 代理人 110000154
 特許業務法人はるか国際特許事務所
 (72) 発明者 尾崎 純一
 群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立
 大学法人群馬大学内
 (72) 発明者 高橋 海樹
 群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立
 大学法人群馬大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属担持用担体、金属担持触媒、メタネーション反応装置及びこれらに関する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機物とコバルトとを含む原料の炭素化物である炭素化材料からなり、
 一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体であり、
 Ni を担持した状態において、
 Ni の 2 p 軌道の電子状態を X P S 測定して得られる、850 eV 以上、860 eV 以下
 のピーク面積に対する、853.5 eV 超、860 eV 以下のピーク面積の比率が 0.5
 以上であり、
 CO 昇温脱離法による 40 ~ 800 での CO 脱離量に対する、H₂ 昇温脱離法によ
 る 40 ~ 800 での H₂ 脱離量のモル比率が 0.3 以上である
 ことを特徴とする金属担持用担体。

【請求項 2】

有機物とコバルトとを含む原料の炭素化物である炭素化材料からなり、
 一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体である
 ことを特徴とする金属担持用担体。

【請求項 3】

一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す前記金属は、Ni、Ru、Rh、Pd
 、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr 及び Li
 からなる群より選択される 1 種以上である
 ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の金属担持用担体。

【請求項 4】

一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す前記金属は、Ni であることを特徴とする請求項 3 に記載の金属担持用担体。

【請求項 5】

有機物とコバルトとを含む原料の炭素化物である炭素化材料からなる担体と、前記担体に担持された、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属と、を有し、

前記担体は、Ni を担持した状態において、

Ni の 2p 軌道の電子状態を XPS 測定して得られる、850 eV 以上、860 eV 以下のピーク面積に対する、853.5 eV 超、860 eV 以下のピーク面積比率が 0.5 以上であり、

CO 昇温脱離法による 400 ~ 800 °C での CO 脱離量に対する、H₂ 昇温脱離法による 400 ~ 800 °C での H₂ 脱離量のモル比率が 0.3 以上である

ことを特徴とする金属担持触媒。

【請求項 6】

有機物とコバルトとを含む原料の炭素化物である炭素化材料からなる担体と、前記担体に担持された、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属と、を有する

ことを特徴とする金属担持触媒。

【請求項 7】

一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す前記金属は、Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr 及び Li からなる群より選択される 1 種以上である

ことを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の金属担持触媒。

【請求項 8】

一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す前記金属は、Ni である

ことを特徴とする請求項 7 に記載の金属担持触媒。

【請求項 9】

請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載の金属担持触媒を有し、

一酸化炭素のメタネーション反応に使用される

ことを特徴とするメタネーション反応装置。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の金属担持用担体を、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体として使用する

ことを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載の金属担持触媒を使用して、一酸化炭素のメタネーション反応を行う

ことを特徴とする方法。

【請求項 12】

一酸化炭素を含む第一のガスを処理することにより、前記第一のガスに比べて一酸化炭素の濃度が低減された第二のガスを製造する

ことを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記第一のガス及び前記第二のガスは、水素をさらに含む

ことを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記金属担持触媒を有するメタネーション反応装置を使用する

ことを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

複数の候補担体から、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体を選択する方法であって、

Niを担持した状態の前記複数の候補担体の各々について、

Niの2p軌道の電子状態をXPS測定して得られる、850 eV以上、860 eV以下のピーク面積に対する、853.5 eV超、860 eV以下のピーク面積の比率が、0.5以上の予め定められた閾値以上であるか否かを判断すること、

CO昇温脱離法による400～800℃でのCO脱離量に対する、H₂昇温脱離法による400～800℃でのH₂脱離量のモル比率が、0.3以上の予め定められた閾値以上であるか否かを判断すること、及び

前記複数の候補担体のうちから、前記ピーク面積の比率が前記閾値以上であり、且つ前記モル比率が前記閾値以上であると判断された担体を選択すること

10

を含む

ことを特徴とする方法。

【請求項16】

有機物とコバルトとを含む原料を炭素化して炭素化材料を得ることにより、

前記炭素化材料からなる、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体を製造する

ことを特徴とする金属担持用担体の製造方法。

【請求項17】

有機物とコバルトとを含む原料を炭素化して炭素化材料を得ること、及び

20

前記炭素化材料からなる担体に、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持すること

を含む

ことを特徴とする金属担持触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属担持用担体、金属担持触媒、メタネーション反応装置及びこれらに関する方法に関し、特に、一酸化炭素のメタネーションに関する。

【背景技術】

30

【0002】

燃料電池のアノードにおいて燃料として用いられる水素(H₂)は、液化天然ガス(LNG)、液化石油ガス(LPG)、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油等の炭化水素系燃料、メタノール等のアルコール系燃料、又は都市ガスから水蒸気改質により得られる。

【0003】

水蒸気改質により得られる改質ガス中には、水素に加えて、かなりの濃度の一酸化炭素(CO)が含まれる。改質ガスに含まれるCOは、燃料電池において様々な不具合をもたらす。このため、燃料電池に供給する前に、改質ガス中の一酸化炭素濃度を可能な限り低減する必要がある。

【0004】

40

そこで、従来、CO濃度を低減する方法の一つとして、一酸化炭素をメタンに変換する方法(一酸化炭素のメタネーション)が提案されている(例えば、特許文献1～4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平03-093602号公報

【特許文献2】特開平11-086892号公報

【特許文献3】特開2002-068707号公報

【特許文献4】特開2008-056539号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来のメタネーション用触媒の活性は必ずしも十分ではなかった。

【0007】

本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであり、一酸化炭素の効果的なメタネーションを実現する金属担持用担体、金属担持触媒、メタネーション反応装置及びこれらに関する方法を提供することをその目的の一つとする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る金属担持用担体は、有機物と金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料からなり、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体であることを特徴とする。本発明によれば、一酸化炭素の効果的なメタネーションを実現する金属担持用担体を提供することができる。

10

【0009】

また、前記金属担持用担体において、前記金属は、Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr及びLiからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。この場合、前記金属は、Niであることとしてもよい。

【0010】

20

また、前記金属担持用担体は、Niを担持した状態において、Niの2p軌道の電子状態をXPS測定して得られる、850eV以上、860eV以下のピーク面積に対する、853.5eV超、860eV以下のピーク面積の比率が0.5以上であり、CO昇温脱離法による40～800でのCO脱離量に対する、H₂昇温脱離法による40～800でのH₂脱離量のモル比率が0.3以上であることとしてもよい。

【0011】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る金属担持触媒は、有機物と金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料からなる担体と、前記担体に担持された、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属と、を有することを特徴とする。本発明によれば、一酸化炭素の効果的なメタネーションを実現する金属担持触媒を提供することができる。

30

【0012】

また、前記金属担持担体において、前記金属は、Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr及びLiからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。この場合、前記金属は、Niであることとしてもよい。

【0013】

また、前記金属担持担体は、Niの2p軌道の電子状態をXPS測定して得られる、850eV以上、860eV以下のピーク面積に対する、853.5eV超、860eV以下のピーク面積の比率が0.5以上であり、CO昇温脱離法による40～800でのCO脱離量に対する、H₂昇温脱離法による40～800でのH₂脱離量のモル比率が0.3以上であることとしてもよい。

40

【0014】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係るメタネーション反応装置は、前記いずれかの金属担持触媒を有し、一酸化炭素のメタネーション反応に使用されることを特徴とする。本発明によれば、一酸化炭素の効果的なメタネーションを実現するメタネーション反応装置を提供することができる。

【0015】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る方法は、有機物と金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料を、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示

50

す金属を担持するための担体として使用することを特徴とする。本発明によれば、一酸化炭素の効果的なメタネーションを実現する方法を提供することができる。

【0016】

また、前記方法において、前記金属は、Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr及びLiからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。この場合、前記金属は、Niであることとしてもよい。

【0017】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る方法は、前記いずれかの金属担持触媒を使用して、一酸化炭素のメタネーション反応を行うことを特徴とする。本発明によれば、一酸化炭素の効果的なメタネーションを実現する方法を提供することができる。

10

【0018】

また、前記方法において、一酸化炭素を含む第一のガスを処理することにより、前記第一のガスに比べて一酸化炭素の濃度が低減された第二のガスを製造することとしてもよい。この場合、前記第一のガス及び前記第二のガスは、水素をさらに含むこととしてもよい。また、前記方法においては、前記金属担持触媒を有するメタネーション反応装置を使用することとしてもよい。

【0019】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る方法は、複数の候補担体から、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体を選択する方法であって、Niを担持した状態の前記複数の候補担体の各々について、Niの2p軌道の電子状態をXPS測定して得られる、850eV以上、860eV以下のピーク面積に対する、853.5eV超、860eV以下のピーク面積の比率が、0.5以上の予め定められた閾値以上であるか否かを判断すること、CO昇温脱離法による40～800でのCO脱離量に対する、H₂昇温脱離法による40～800でのH₂脱離量のモル比率が、0.3以上の予め定められた閾値以上であるか否かを判断すること、及び前記複数の候補担体のうちから、前記ピーク面積の比率が前記閾値以上であり、且つ前記モル比率が前記閾値以上であると判断された担体を選択することを含むことを特徴とする。本発明によれば、一酸化炭素の効果的なメタネーションを実現する方法を提供することができる。

20

30

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、一酸化炭素の効果的なメタネーションを実現する金属担持用担体、金属担持触媒、メタネーション反応装置及びこれらに関する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1A】本発明の一実施形態に係る金属担持用担体を透過型電子顕微鏡で観察した結果の一例を示す説明図である。

【図1B】本発明の一実施形態に係る金属担持用担体を透過型電子顕微鏡で観察した結果の他の例を示す説明図である。

40

【図2A】本発明の一実施形態に係る金属担持触媒を透過型電子顕微鏡で観察した結果の一例を示す説明図である。

【図2B】本発明の一実施形態に係る金属担持触媒を透過型電子顕微鏡で観察した結果の他の例を示す説明図である。

【図3A】比較のために使用した金属担持触媒を透過型電子顕微鏡で観察した結果の一例を示す説明図である。

【図3B】比較のために使用した金属担持触媒を透過型電子顕微鏡で観察した結果の他の例を示す説明図である。

【図4A】比較のために使用した他の金属担持触媒を透過型電子顕微鏡で観察した結果の一例を示す説明図である。

50

【図４Ｂ】比較のために使用した他の金属担持触媒を透過型電子顕微鏡で観察した結果の他の例を示す説明図である。

【図５】本発明の一実施形態に係る実施例において、金属担持触媒に担持された金属の粒子径及び結晶子径を評価した結果の一例を示す説明図である。

【図６】本発明の一実施形態に係る実施例において、金属担持触媒のメタネーション触媒活性を評価した結果の一例を示す説明図である。

【図７Ａ】本発明の一実施形態に係る金属担持触媒をＸ線光電子分光法により評価した結果の一例を示す説明図である。

【図７Ｂ】比較のために使用した金属担持触媒をＸ線光電子分光法により評価した結果の一例を示す説明図である。

10

【図７Ｃ】比較のために使用した他の金属担持触媒をＸ線光電子分光法により評価した結果の一例を示す説明図である。

【図８Ａ】本発明の一実施形態に係る実施例において、金属担持触媒を H_2 昇温脱離法により評価した結果の一例を示す説明図である。

【図８Ｂ】本発明の一実施形態に係る実施例において、金属担持触媒を CO 昇温脱離法により評価した結果の一例を示す説明図である。

【図９】本発明の一実施形態に係る実施例において、金属担持触媒の H_2 脱離量及び CO 脱離量を評価した結果の一例を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

【００２２】

20

以下に、本発明の一実施形態について説明する。なお、本発明は本実施形態で示す例に限られない。

【００２３】

本実施形態に係る金属担持用担体（以下、「本担体」という。）は、有機物と金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料からなり、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体である。すなわち、本担体を構成する炭素化材料は、有機物と金属とを含む原料を炭素化することにより得られる。

【００２４】

原料に含まれる有機物は、炭素化できるものであれば特に限られない。すなわち、有機物としては、例えば、高分子量の有機化合物（例えば、熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂等の樹脂）及び／又は低分子量の有機化合物を使用することができ、バイオマスを使用することもできる。

30

【００２５】

有機物は、窒素含有有機物であることとしてもよい。窒素含有有機物は、その分子内に窒素原子を含む有機化合物を含む有機物であれば特に限られず、任意の１種以上を使用することができる。

【００２６】

有機物は、金属に配位可能な配位子を含むこととしてもよい。配位子は、例えば、その分子内に１又は複数個の配位原子を含む化合物である。配位原子は、例えば、窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子からなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。また、配位子は、例えば、その分子内に１又は複数個の配位基を含む化合物である。配位基は、例えば、アミノ基、フォスフィノ基、カルボキシ基、チオール基からなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。

40

【００２７】

有機物としては、例えば、フェノール樹脂、ポリフルフリルアルコール、フラン、フラン樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、キレート樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ピロール、ポリピロール、ポリビニルピロール、３-メチルポリピロール、アクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体、ポリ塩化ビニリデン、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、ビニルピリジン、ポリビニルピリジン、ピリダジン、ピリミジン、

50

ピペラジン、ピラン、モルホリン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、キノキサリン、アニリン、ポリアニリン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ポリスルホン、ポリアミノビスマレイミド、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ベンゾイミダゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、リグニン、キチン、キトサン、ピッチ、褐炭、絹、毛、ポリアミノ酸、核酸、DNA、RNA、ヒドラジン、ヒドラジド、尿素、サレン、ポリカルバゾール、ポリビスマレイミド、トリアジン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリウレタン、ポリアミドアミン及びポリカルボジイミドからなる群より選択される1種以上を使用することとしてもよい。

10

【0028】

原料に含まれる金属は、本担体に一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持することにより得られる金属担持触媒の活性を阻害しないものであれば特に限られない。すなわち、例えば、周期表の3族～16族からなる群より選択される1種以上の金属を使用することとしてもよい。

【0029】

この場合、周期表の3A族(3族)元素、4A族(4族)元素、5A族(5族)元素、6A族(6族)元素、7A族(7族)元素、8族(8族)、9族及び10族(9族)元素、1B族(11族)元素、2B族(12族)元素、3B族(13族)元素、4B族(14族)元素、5B族(15族)元素及び6B族(16族)元素からなる群より選択される1種以上を使用することができ、遷移金属(周期表の3族から12族)を好ましく使用することができ、周期表の3族から12族の第4周期に属する遷移金属をさらに好ましく使用することができる。

20

【0030】

具体的に、例えば、スカンジウム(Sc)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、ランタノイド(セリウム(Ce)等)及びアクチノイドからなる群より選択される1種以上の金属を好ましく使用することができる。

30

【0031】

金属は、当該金属の単体又は当該金属の化合物として使用することができる。金属化合物としては、例えば、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属炭化物及び金属錯体からなる群より選択される1種以上を使用することができ、金属塩、金属酸化物、金属硫化物及び金属錯体からなる群より選択される1種以上を好ましく使用することができる。なお、上述の有機物が配位子を含む場合には、原料中において金属錯体が形成されることとなる。

【0032】

また、原料に含まれる金属は、本担体に担持される、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属とは異なる種類の金属であることとしてもよい。すなわち、原料に含まれる金属は、例えば、本担体に担持される、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属とは異なる種類の遷移金属であることとしてもよい。原料に含まれる金属の量は特に限られないが、例えば、当該原料に含まれる有機物に対する当該金属の重量割合は、1～15wt%であることとしてもよい。

40

【0033】

原料は、有機物と金属とを混合することにより調製される。原料を混合する方法は特に限られず、例えば、乳鉢や攪拌装置を使用することができる。また、有機物及び金属を粉末状で混合する粉体混合や、溶媒を添加して混合する溶媒混合等、1種以上の混合方法を使用することもできる。

50

【0034】

原料の炭素化は、原料を加熱して、当該原料を炭素化できる所定温度（炭素化温度）で保持することにより行う。炭素化温度は、原料を炭素化できる温度であれば特に限られず、例えば、300 以上であることとしてもよい。より具体的に、炭素化温度は、例えば、300 以上、1500 以下であることとしてもよい。

【0035】

原料を炭素化温度まで加熱する際の昇温速度は、特に限られず、例えば、0.5 / 分以上、300 / 分以下であることとしてもよい。原料を炭素化温度で保持する時間は、原料を炭素化できる時間であれば特に限られず、例えば、5分以上であることとしてもよく、5分以上、240分以下であることとしてもよい。また、炭素化は、窒素等の不活性ガス下（例えば、不活性ガスの流通下）で行うことが好ましい。

10

【0036】

このような原料の炭素化により生成された炭素化材料をそのまま本担体として使用することとしてもよい。また、本担体は、粉碎された炭素化材料からなることとしてもよい。炭素化材料を粉碎する方法は、特に限られず、例えば、ボールミルやビーズミル等の粉碎装置を好ましく使用することができる。粉碎後の炭素化材料の平均粒径は、例えば、150 μm 以下であることとしてもよい。

【0037】

また、本担体は、金属除去処理が施された炭素化材料からなることとしてもよい。金属除去処理は、炭素化材料に含まれる、原料に由来する金属を除去する処理である。金属除去処理は、炭素化材料に含まれる金属を除去し、又は当該金属の量を低減できる処理であれば特に限られず、例えば、酸による洗浄処理や電解処理を実施することができる。

20

【0038】

酸による洗浄処理に使用する酸は、金属除去処理の効果が得られるものであれば特に限られず、任意の1種以上を使用することができる。すなわち、例えば、塩酸（例えば、希塩酸及び濃塩酸）、硝酸（例えば、希硝酸及び濃硝酸）及び硫酸（例えば、希硫酸及び濃硫酸）からなる群より選択される1種以上を使用することができる。酸による洗浄処理の方法は、特に限られず、例えば、酸を含有する溶液中に炭素化材料を浸漬して保持する方法を好ましく使用することができる。

【0039】

30

本担体に担持される金属は、一酸化炭素のメタネーション反応を触媒する金属であれば特に限られず、例えば、Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr及びLiからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。

【0040】

また、本担体は、例えば、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属としてNiを担持した状態において、Niの2p軌道の電子状態をXPS測定して得られる、850 eV以上、860 eV以下のピーク面積に対する、853.5 eV超、860 eV以下のピーク面積の比率（以下、「XPSピーク面積比率」という。）が0.5以上であり、CO昇温脱離法による40 ~ 800 でのCO脱離量に対する、H₂昇温脱離法による40 ~ 800 でのH₂脱離量のモル比率（以下、「H₂/CO比率」という。）が0.3以上であることとしてもよい。

40

【0041】

この場合、XPSピーク面積比率は、例えば、0.6以上であることとしてもよく、0.7以上であることとしてもよい。XPSピーク面積比率の上限値は特に限られないが、当該XPSピーク面積比率は、例えば、1.0以下であることとしてもよく、1.0未満であることとしてもよい。

【0042】

また、H₂/CO比率は、例えば、0.4以上であることとしてもよく、0.5以上であることとしてもよく、0.6以上であることとしてもよい。H₂/CO比率の上限値は

50

特に限られないが、当該 H_2 / CO 比率は、例えば、5 以下であることとしてもよい。

【0043】

そして、このような一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体として、上述した有機物と金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料を使用することにより、一酸化炭素の効率的なメタネーションを実現することができる。

【0044】

すなわち、一般に、担体に金属を担持することにより得られる金属担持触媒を使用して一酸化炭素のメタネーション反応を行うと、反応時間の経過に伴い、生成されたメタンの分解によって、当該金属表面上に炭素が析出し、当該金属の触媒活性が低下又は消失することがある。この点、金属の担体として炭素化材料を使用することにより、メタンの分解による当該金属表面上への炭素の析出を効果的に抑制することができる。

10

【0045】

さらに、本発明の発明者らは、メタネーション用触媒の活性向上について鋭意検討を重ねた結果、本担体を構成する炭素化材料は、当該炭素化材料に担持された金属のメタネーション触媒活性を効果的に向上させることを独自に見出した。

【0046】

すなわち、例えば、本担体が上述した XPS ピーク面積比率及び H_2 / CO 比率を示す場合には、本担体に担持される金属のメタネーション触媒活性を特に効果的に高めることができる。

【0047】

20

本実施形態に係る金属担持触媒（以下、「本触媒」という。）は、有機物と金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料からなる担体（すなわち、上述した本担体）と、本担体に担持された、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属と、を有する触媒である。

【0048】

本触媒において本担体に担持される金属は、一酸化炭素のメタネーション反応を触媒する金属であれば特に限られず、例えば、Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr 及び Li からなる群より選択される 1 種以上であることとしてもよい。

【0049】

30

本担体に金属を担持する方法は特に限られず、例えば、含浸法、イオン交換法、共沈法、電気メッキ法又は蒸着法を使用することができ、中でも含浸法を好ましく使用することができる。含浸法においては、例えば、担持すべき金属を含む水溶液中に本担体を含浸し、次いで、当該水溶液の溶媒を除去することにより、本担体に当該金属を担持する。また、本担体に担持された金属は、本触媒の使用前に還元しておくことが好ましい。

【0050】

なお、本触媒においては、本担体に担持された金属は、主に、当該本担体を構成する炭素化材料の表面に担持される。一方、この炭素化材料の製造に使用される金属は、原料中に分散される。したがって、本触媒において、炭素化材料の原料に由来する金属と、当該炭素化材料に担持された金属とは異なる分布を示す。

40

【0051】

本触媒は、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属として Ni を担持する場合、Ni の 2p 軌道の電子状態を XPS 測定して得られる、850 eV 以上、860 eV 以下のピーク面積に対する、853.5 eV 超、860 eV 以下のピーク面積の比率（XPS ピーク面積比率）が 0.5 以上であり、CO 昇温脱離法による 40 ~ 800 での CO 脱離量に対する、 H_2 昇温脱離法による 40 ~ 800 での H_2 脱離量のモル比率（ H_2 / CO 比率）が 0.3 以上であることとしてもよい。

【0052】

この場合、XPS ピーク面積比率は、例えば、0.6 以上であることとしてもよく、0.7 以上であることとしてもよい。XPS ピーク面積比率の上限値は特に限られないが、

50

当該XPSピーク面積比率は、例えば、1.0以下であることとしてもよく、1.0未満であることとしてもよい。

【0053】

また、 H_2/CO 比率は、例えば、0.4以上であることとしてもよく、0.5以上であることとしてもよく、0.6以上であることとしてもよい。 H_2/CO 比率の上限値は特に限られないが、当該 H_2/CO 比率は、例えば、5以下であることとしてもよい。

【0054】

本触媒が、上述したXPSピーク面積比率及び H_2/CO 比率を示す場合、本担体に担持されたNiのメタネーション触媒活性が効果的に高められることにより、本触媒は、特に優れたメタネーション触媒活性を示す。

10

【0055】

本実施形態に係るメタネーション反応装置（以下、「本装置」という。）は、上述した金属担持触媒（すなわち、本触媒）を有し、一酸化炭素のメタネーション反応に使用される装置である。

【0056】

本装置は、一酸化炭素を含むガスと接触可能に配置された本触媒を有する装置であれば特に限られない。すなわち、本装置は、例えば、本触媒が固定された基材と、当該本触媒が一酸化炭素を含むガスと接触可能となるように当該基材を内部に収容する筐体とを有することとしてもよい。この場合、例えば、基材としてセラミックス粒子又はハニカム担体を使用することができる。そして、この基材に本触媒を固定し、筒状又は直方体状の筐体に収容することにより、本装置を製造することができる。本装置内における反応の形式は、本触媒と、処理の対象となるガスとが適切に接触できれば特に限られず、例えば、固定床式又は流動床式のいずれを採用することもできる。

20

【0057】

本実施形態に係る方法（以下、「本方法」という。）は、例えば、本触媒を使用して、一酸化炭素のメタネーション反応を行う方法である。すなわち、この場合、本触媒と、一酸化炭素を含むガスとを接触させることにより、一酸化炭素のメタネーション反応を行い、当該ガスに含まれる一酸化炭素の濃度を低減する。

【0058】

より具体的に、本方法は、例えば、本触媒を使用して、一酸化炭素を含む第一のガスを処理することにより、当該第一のガスに比べて一酸化炭素の濃度が低減された第二のガスを製造する方法であることとしてもよい。この場合、本触媒により処理する前に比べて一酸化炭素の濃度が効果的に低減されたガスを効率よく製造することができる。

30

【0059】

本触媒により処理されるガスは、一酸化炭素を含むものであれば特に限られないが、例えば、水素をさらに含むこととしてもよい。すなわち、本方法においては、本触媒を使用して、一酸化炭素及び水素を含む第一のガスを処理することにより、当該第一のガスに比べて一酸化炭素の濃度が低減され水素を含む第二のガスを製造することとしてもよい。

【0060】

より具体的に、第一のガスとして改質ガスを使用する場合、当該改質ガスと本触媒とを接触させて、当該改質ガス中の一酸化炭素の濃度を効果的に低減することにより、燃料電池の燃料としての適性が効果的に向上した水素含有ガスを効率よく製造することができる。

40

【0061】

また、本方法においては、本触媒を有するメタネーション反応装置（すなわち、上述した本装置）を使用することとしてもよい。すなわち、この場合、本装置を使用して、一酸化炭素を含む第一のガスを処理することにより、当該第一のガスに比べて一酸化炭素の濃度が低減された第二のガスを製造する。

【0062】

より具体的に、例えば、本装置の上流端から、本装置の内部に第一のガスを流入させ、

50

当該第一のガスと本装置の内部に配置された本触媒とを接触させて、一酸化炭素のメタネーション反応を行い、当該第一のガスに比べて一酸化炭素の濃度が低減された第二のガスを本装置の下流端から流出させる。

【0063】

なお、本装置の上流端へのガスの流入及び本装置の下流端からのガスの流出は、例えば、当該上流端及び下流端にそれぞれ接続された配管を介して行うこととしてもよい。また、例えば、本装置の下流端は、配管を介して燃料電池に接続されており、本装置により製造されたガス（例えば、処理前に比べて一酸化炭素濃度が低減された水素含有ガス）が当該配管から当該燃料電池に供給されることとしてもよい。

【0064】

また、本方法において使用される本装置は、上述のとおり、一酸化炭素を含むガスと接触可能に配置された本触媒を有する装置であれば特に限られない。すなわち、本装置は、例えば、本触媒が固定された基材と、当該本触媒が一酸化炭素を含むガスと接触可能となるように当該基材を内部に収容する筐体とを有することとしてもよい。この場合、例えば、基材としてセラミックス粒子又はハニカム担体を使用することができる。そして、この基材に本触媒を固定し、筒状又は直方体状の筐体に収容することにより、本装置を製造することができる。本装置内における反応の形式は、本触媒と、処理の対象となるガスとが適切に接触できれば特に限られず、例えば、固定床式又は流動床式のいずれを採用することもできる。

【0065】

また、本方法は、例えば、複数の候補担体から、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体を選択する方法であって、Niを担持した状態の当該複数の候補担体の各々について、Niの2p軌道の電子状態をXPS測定して得られる、850eV以上、860eV以下のピーク面積に対する、853.5eV超、860eV以下のピーク面積の比率（XPSピーク面積比率）が、0.5以上の予め定められた閾値以上であるか否かを判断すること、CO昇温脱離法による40～800でのCO脱離量に対する、H₂昇温脱離法による40～800でのH₂脱離量のモル比率（H₂/CO比率）が、0.3以上の予め定められた閾値以上であるか否かを判断すること、及び当該複数の候補担体のうちから、当該ピーク面積の比率が当該閾値以上であり、且つ当該モル比率が当該閾値以上であると判断された担体を選択することを含む方法である。すなわち、この場合、本方法は、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための担体をスクリーニングする方法であるともいえる。

【0066】

候補担体は、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持可能なものであれば特に限られないが、例えば、炭素材料からなる担体を好ましく使用することができる。すなわち、複数の候補担体として、複数種類の炭素材料を使用することとしてもよい。

【0067】

炭素材料は、炭素構造を有するものであれば特に限られないが、例えば、上述した有機物と金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料、カーボンブラック、褐炭、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、フラーレン、フラーレンスート、グラフェン及び酸化黒鉛からなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。

【0068】

すなわち、複数の候補担体として、有機物と金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料、カーボンブラック、褐炭、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、フラーレン、フラーレンスート、グラフェン及び酸化黒鉛からなる群より選択される互いに異なる2種以上を使用することとしてもよい。

【0069】

そして、本方法においては、まず、複数の候補担体の各々に、一酸化炭素のメタネーシ

10

20

30

40

50

オン反応触媒活性を示す金属としてNiを担持させる。すなわち、Niを担持する候補担体が異なる複数のNi担持触媒を製造する。

【0070】

次いで、各Ni担持触媒のXPS測定を行い、得られた結果に基づき、XPSピーク面積比率が、0.5以上の予め定められた閾値以上であるか否かを判断する。XPSピーク面積比率の閾値は、0.5以上であれば特に限られないが、例えば、0.6以上であることとしてもよく、0.7以上であることとしてもよい。また、XPSピーク面積比率の閾値の上限値は特に限られないが、当該閾値は、例えば、1.0以下であることとしてもよく、1.0未満であることとしてもよい。

【0071】

また、各Ni担持触媒のCO昇温脱離法及びH₂昇温脱離法をそれぞれ実施し、得られた結果に基づき、H₂/CO比率が、0.3以上の予め定められた閾値以上であるか否かを判断する。H₂/CO比率の閾値は、0.3以上であれば特に限られないが、例えば、0.4以上であることとしてもよく、0.5以上であることとしてもよく、0.6以上であることとしてもよい。また、H₂/CO比率の閾値の上限値は特に限られないが、当該閾値は、例えば、5以下であることとしてもよい。

【0072】

そして、本方法においては、複数の候補担体のうちから、XPSピーク面積比率が上記閾値以上であり、且つH₂/CO比率が上記閾値以上であるという特性を有する候補担体を、一酸化炭素のメタネーション反応触媒活性を示す金属を担持するための好ましい担体として選択する。したがって、本方法によれば、複数の候補担体のうちから、担持される金属のメタネーション触媒活性を効果的に高める担体を効率よく選び出すことができる。

【0073】

次に、本実施形態に係る具体的な実施例について説明する。

【実施例1】

【0074】

〔金属担持用担体の製造〕

まず、炭素化の対象となる原料を調製した。すなわち、フェノール樹脂（紡糸用、群衆化学工業株式会社製）と、コバルトフタロシアニン（純度90%、東京化成工業株式会社製）とを、当該フェノール樹脂に対するコバルト（Co）の重量割合が3wt%となるようにアセトン中で混合した。得られた混合物を超音波で30分攪拌し、エバポレーターを用いて溶媒を除去した。その後、混合物を70℃で一晩減圧乾燥し、原料を得た。

【0075】

次に、上述のようにして調製した原料の炭素化を行った。すなわち、原料1gを石英ボードに載せ、当該石英ボードを石英反応管（23.5mm×600mm）の中央に設置した。そして、石英反応管に高純度窒素ガスを500mL/分の流速で20分間パージした。

【0076】

その後、赤外線イメージ炉（RHL410P、真空理工株式会社製）を用いて、高純度窒素ガスの流通下（500mL/分）、石英反応管を加熱して、その温度を昇温速度10℃/分で1000℃まで上げた。さらに、石英反応管を1000℃で1時間保持することにより、原料の炭素化を行った。

【0077】

こうして原料の炭素化により得られた炭素化材料を乳鉢で粉碎した。さらに、粉碎された炭素化材料500mgと、粉碎ボール10個とを容器に入れ、遊星型ボールミルを用いて回転速度750rpmで90分間の粉碎処理を行った。その後、粉碎した炭素化材料を目開き106μmの篩にかけ、当該篩を通過した炭素化材料を回収した。

【0078】

次いで、炭素化材料と、濃塩酸と、攪拌子とをバイアルに入れ、マグネチックスターラーを用いて、2時間攪拌し、さらに吸引ろ過を行った。この操作を3回繰り返した後、炭

10

20

30

40

50

素化材料を 80 ℃で一晩減圧乾燥した。そして、乾燥後の炭素化材料を、金属担持用担体（NSC：ナノシェルカーボン）として得た。

【0079】

[金属担持触媒の製造]

硝酸ニッケル（ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）水溶液（特級試薬、和光純薬工業株式会社製）を用いた含浸法により、上述のようにして製造した NSC にニッケル（Ni）を担持した。

【0080】

すなわち、NSC に対する Ni の重量割合が 10 wt % となるように、硝酸ニッケル水溶液を量りとった。次いで、硝酸ニッケル水溶液、NSC、及び蒸留水 200 mL を容積 500 mL のナスフラスコに入れ、超音波で 10 分間攪拌した。

【0081】

さらに、ロータリーエバポレーター（湯浴温度 60 ℃、回転速度 8 rpm）にて、混合物から蒸留水を留去し、80 ℃で一晩減圧乾燥した。その後、縦型イメージ炉（RHL-E25N、真空理工株式会社製）にて 10 % H_2 ガス（Ar : H_2 = 450 : 50 (mL / 分)）流通下、昇温速度 20 ℃ / 分で 350 ℃まで昇温し、350 ℃で 1 時間保持することにより、還元を行った。こうして、NSC と、当該 NSC に担持された Ni とからなる金属担持触媒（Ni / NSC）を得た。

【0082】

また、比較例として、金属担持用担体として NSC の代わりにカーボンブラック（Vulcan XC-72R、CABOT 社製）（XC）を使用し、上述した手順と同様の手順にて、当該 XC に Ni を担持した金属担持触媒（Ni / XC）を製造した。

【0083】

また、他の比較例として、金属担持用担体として NSC の代わりに褐炭（LY）を使用し、当該 LY に多く存在する表面官能基を利用したイオン交換法により、当該 LY に Ni を担持した金属担持触媒（Ni / LY）を製造した。

【0084】

なお、Ni / XC 及び Ni / LY に担持する Ni の量は、当該 Ni / XC に担持した Ni の粒子径及び当該 Ni / LY に担持し Ni の粒子径が、Ni / NSC に担持した Ni の粒子径と同程度となるように調節した。その結果、Ni / XC における XC に対する Ni の重量割合は 8 wt % に決定し、Ni / LY における LY に対する Ni の重量割合は 20 wt % に決定した。

【0085】

[透過型電子顕微鏡観察]

担持された Ni の状態の観察、及び Ni 粒子径の測定のために、透過型電子顕微鏡（JEM-2010、日本電子株式会社製）（TEM）を用い、金属担持触媒を観察した。すなわち、金属担持触媒 1 mg を、5 mL のメタノールとともにバイアルに入れ、超音波で 10 分間攪拌することで、当該金属担持触媒をメタノール中に分散させた。その後、この金属担持触媒を含む溶液 2 μL を銅製のマイクログリッドに載せ、当該グリッドを TEM 内に入れ、加速電圧 200 kV で観察した。

【0086】

得られた TEM 画像に基づき、金属担持触媒に担持された Ni の粒子径を測定した。すなわち、200 K 倍の TEM 画像中の 300 個の Ni 粒子の直径を測定し、その平均値を Ni 粒子径として算出した。また、同様にして、金属を担持していない金属担持用担体（NSC）の TEM 観察も行った。

【0087】

[X 線回折]

担持された Ni の状態の観察、及び Ni 結晶子径の測定のために、金属担持触媒の X 線回折（XRD）を行った。すなわち、金属担持触媒をガラス製のホルダの上に均一に分散させて載せ、XRD 装置（XRD-6100、株式会社島津製作所製）を用いて、Cu K

10

20

30

40

50

、32kV、20mA、走査範囲5～90°、走査ステップ0.01°の条件にてXRD測定を行った。Niの結晶子径は、52.0°付近のNi(220)のピークを用いて計算した。

【0088】

図1A～図4Bには、TEM観察の結果を示す。図1A及び図1BはNSC、図2A及び図2BはNi/NSC、図3A及び図3BはNi/XC、図4A及び図4BはNi/LYのTEM画像である。

【0089】

図1A及び図1Bに示すように、NSCは、有機物と金属とを含む原料を炭素化することにより特異的に形成されるナノシェル構造を含む炭素構造（黒鉛類似構造）を有していた。具体的に、図1A及び図1Bに示すように、このナノシェル構造は、原料に含まれていたCo微粒子の周りに玉ねぎ状に積層発達した、グラファイト構造に類似の乱層構造であった。そして、図2A及び図2Bに示すように、Ni/NSCにおいては、上述のような炭素構造を有するNSC上に、Ni微粒子が分散された状態で担持されていた。

【0090】

また、図3A、図3B、図4A及び図4Bに示すように、Ni/XC及びNi/LYにおいては、NSCとは明らかに異なる炭素構造を有するXC及びLY上に、Ni/NSCと同様の分散状態で、Ni微粒子が担持されていた。

【0091】

図5には、金属担持触媒のNi粒子径及びNi結晶子径を評価した結果を示す。図5に示すように、3種類の金属担持触媒におけるNi粒子径及びNi結晶子径は同程度であった。すなわち、これら3種類の金属担持触媒の特性に差異がある場合には、当該差異は、Ni粒子径及びNi結晶子径の差異に起因するものではなく、他の因子に起因するものと考えられた。

【実施例2】

【0092】

〔メタネーション触媒活性〕

昇温脱離スペクトル装置（マルチタスクTPD、日本ベル株式会社製）を用いて、金属担持触媒を使用した一酸化炭素のメタネーション反応を行い、当該金属担持触媒のメタネーション触媒活性を評価した。

【0093】

金属担持触媒としては、Ni/NSC、Ni/XC、Ni/LY及びアルミナ（ Al_2O_3 ）にNiを担持させることにより得られた金属担持触媒（Ni/ Al_2O_3 ）の4種類を用いた。このNi/ Al_2O_3 は、金属担持用担体としてNSCの代わりにアルミナを使用し、Ni/NSCの場合と同様の手順にて、当該アルミナにNiを担持させることにより製造した。Ni/ Al_2O_3 におけるアルミナに対するNiの重量割合は10wt%であった。

【0094】

まず、金属担持触媒20mgを反応管に装填し、ターボ分子ポンプ（三菱重工業株式会社製）を用いて、系内を真空にした。次いで、 H_2 ガス（50mL/分）流通下、反応管を加熱して、その温度を昇温速度10/分で350まで上げ、当該反応管を350で30分間保持することにより、前還元を行った。その後、系内にHeガス（50mL/分）を10分間パージすることにより、当該系内に残留している H_2 ガスを排出するとともに、反応管の温度を40まで下げた。

【0095】

さらに、この系内に、一酸化炭素を含む混合ガス（（ $H_2 + CO$ ）/He）（ H_2 ：24mL/分、CO：8mL/分、He：18mL/分）を流通させながら、反応管の温度を昇温速度10/分にて800まで上げ、その間に生成するメタン（ CH_4 ）の量を四重極型質量分析計（キャノンアネルバ株式会社製）で測定した。

【0096】

図6は、金属担持触媒のメタネーション触媒活性を評価した結果を示す。図6において、横軸は温度()を示し、縦軸は金属担持触媒に担持されたNiの単位重量(1g)あたりのメタン生成反応速度を示し、四角印はNi/NSC、丸印はNi/XC、三角印はNi/LY、及び菱形印はNi/Al₂O₃の結果をそれぞれ示す。

【0097】

図6に示すように、Ni/XC及びNi/LYを使用した場合には、約280℃以上でメタンが生成された。これに対し、Ni/NSCを使用した場合には、約240℃以上でメタンが生成された。

【0098】

すなわち、メタネーション反応が開始される温度は、Ni/NSCを使用した場合の方が、Ni/XC及びNi/LYを使用した場合に比べて低かった。換言すれば、Ni/NSCは、Ni/XC及びNi/LYに比べて低い温度でメタネーション反応を開始できることが示された。

【0099】

一方、Ni/Al₂O₃を使用した場合には、Ni/NSCを使用した場合よりも低い温度(約220℃)でメタネーション反応が開始された。しかしながら、温度340℃以上においては、Ni/Al₂O₃を使用した場合のメタンの生成速度は、Ni/NSCを使用した場合よりも顕著に小さかった。

【0100】

このように、一酸化炭素のメタネーション用触媒としてNi/NSCを使用することにより、水素含有ガスに含まれる一酸化炭素を効果的に除去し、一酸化炭素の濃度が効果的に低減された水素含有ガスを効率よく製造できることが確認された。

【実施例3】

【0101】

[X線光電子分光法]

金属担持触媒に担持されたNiの電子状態を把握するため、Ni/NSC、Ni/XC及びNi/LYについて、X線光電子分光(XPS)法を行った。すなわち、XPS装置(AXIS NOVA、株式会社島津製作所製)を用いて、金属担持触媒を、アルミ片に貼ったカーボンテープにのせ、当該装置内へ導入した。そして、X線源にAlK α を使用し、15kV、10mAの条件でXPS測定を行った。

【0102】

図7A、図7B及び図7Cは、Ni/NSC、Ni/XC及びNi/LYのXPS測定結果をそれぞれ示す。図7A～図7Cに示すように、Niが担持される担体の種類によって、Ni2pスペクトルの形状が変化すること、すなわち、当該Niの電子状態が変化することが確認された。

【0103】

具体的に、例えば、Ni/NSC及びNi/XCは、金属Niに対応する852.8eVにピークを示すとともに、より大きな結合エネルギー領域にもピークを示した。これに対し、Ni/LYは、金属Niに対応する852.8eVに主なピークを示し、より大きな結合エネルギー領域には僅かなピークしか示さなかった。

【0104】

そこで、このような差異を定量的に確認するため、金属Niに対応する852.8eV付近のピーク面積に対する、より大きな結合エネルギー領域のピーク面積の比率を3種類の金属担持触媒間で比較した。

【0105】

具体的に、ピークが低結合エネルギー状態(金属Ni)から高結合エネルギー状態に移る結合エネルギーを853.5eVと定め、850eV以上、860eV以下のピーク面積に対する、853.5eV超、860eV以下のピーク面積の比率(上述のXPSピーク面積比率)を求めた。

【0106】

10

20

30

40

50

その結果、Ni / LYのXPSピーク面積比率は0.44であったのに対し、Ni / NSCのXPSピーク面積比率は0.73であり、Ni / XCのXPSピーク面積比率は0.81であった。したがって、Ni / NSCが優れたメタネーション触媒活性を示す要因の一つとして、このXPSピーク面積比率が0.5以上であることが考えられた。

【実施例4】

【0107】

[昇温脱離法]

昇温脱離スペクトル装置（マルチタスクTPD、日本ベル株式会社製）を用いて、Ni / NSC及びNi / XCについて、CO及びH₂の昇温脱離法（TPD）を実施した。なお、Ni / LYは、LYの熱分解温度が約600であるため、正確なスペクトルを得ることが困難であった。

10

【0108】

金属担持触媒20mgを反応管に装填し、ターボ分子ポンプ（三菱重工業株式会社製）を用いて、系内を真空にした。次いで、H₂ガス（50mL / 分）流通下、反応管を加熱して、その温度を昇温速度10 / 分で40 から350 まで上げ、当該反応管を350 で30分間保持することにより、前還元を行った。その後、系内にHeガス（50mL / 分）を10分間パージすることにより、当該系内に残留しているH₂ガスを排出するとともに、反応管の温度を40 まで下げた。

【0109】

さらに、この系内において、20% H₂ガス（H₂ : He = 10 : 40（mL / 分））又は16% COガス（CO : He = 8 : 42（mL / 分））流通下、反応管を40 で30分間保持することにより、金属担持触媒にH₂又はCOを吸着させた。その後、系内にHeガス（50mL / 分）を10分間パージすることにより、当該系内に残留しているH₂ガス又はCOガスを排出した。

20

【0110】

さらに、反応管を加熱して、その温度が昇温速度10 / 分にて40 から800 まで上がる間に脱離してくるH₂又はCOを四重極型質量分析計（キャノンアネルバ株式会社製）で確認した。

【0111】

[H₂及びCOの脱離量]

30

上述のようにして得られた結果に基づき、金属担持触媒からのH₂の脱離量及びCOの脱離量をそれぞれ求めた。すなわち、H₂又はCOの脱離量が理論的に求められる標準物質（MgH₂又はCaC₂O₄・H₂O）を使用したH₂昇温脱離法又はCO昇温脱離法により、H₂又はCOのピーク面積と、H₂又はCOの脱離量との相関関係を示す検量線を作成した。

【0112】

具体的に、H₂に関しては、MgH₂を異なる割合で含む複数の標準試料（MgH₂とアルミナ（Al₂O₃）とを異なる割合で混合して調製された試料、より具体的には理論的に1gあたり500μmol又は1000μmolのH₂が脱離する試料）を使用したH₂昇温脱離法を実施し、当該MgH₂を熱分解させることにより得られたH₂のピーク面積と、当該標準試料からの理論的なH₂脱離量との相関関係を求めた。

40

【0113】

また、COに関しては、CaC₂O₄・H₂Oを異なる割合で含む複数の標準試料（CaC₂O₄・H₂Oとアルミナ（Al₂O₃）とを異なる割合で混合して調製された試料、より具体的には理論的に1gあたり500μmol又は750μmolのCOが脱離する試料）を使用したCO昇温脱離法を実施し、当該CaC₂O₄・H₂Oを熱分解させることにより得られたCOのピーク面積と、当該標準試料からの理論的なCO脱離量との相関関係を求めた。

【0114】

そして、こうして得られた検量線と、上述した金属担持触媒のH₂昇温脱離法及びCO

50

昇温脱離法により得られた H_2 のピーク面積及び CO のピーク面積とに基づき、当該金属担持触媒からの H_2 脱離量及び CO 脱離量をそれぞれ求めた。

【0115】

なお、金属担持触媒の担体は炭素材料であったため、当該金属担持触媒の CO 脱離量は、当該金属担持触媒(Ni/NSC 及び Ni/XC)の CO 昇温脱離法で測定された CO 脱離量から、当該担体(NSC 及び XC)の CO 昇温脱離法で測定された CO 脱離量を減じた値として求めた。

【0116】

さらに、 CO 昇温脱離法による $40 \sim 800$ での CO 脱離量に対する、 H_2 昇温脱離法による $40 \sim 800$ での H_2 脱離量のモル比率(上述の H_2/CO 比率)を算出した。

10

【0117】

図8A及び図8Bは、 H_2 昇温脱離法及び CO 昇温脱離法の結果をそれぞれ示す。図8A及び図8Bにおいて、横軸は温度()を示し、縦軸は金属担持触媒に担持された Ni の単位重量(1g)あたりの H_2 又は CO の脱離量($nA/g - Ni$)を示し、実線は Ni/NSC の結果を示し、破線は Ni/XC の結果を示す。

【0118】

図9は、 H_2 昇温脱離法及び CO 昇温脱離法の結果から算出された、金属担持触媒に担持された Ni の単位重量(1g)あたりの H_2 脱離量及び CO 脱離量($mmol/g - Ni$)と、当該脱離量から算出された H_2/CO 比率とを示す。

20

【0119】

図8A及び図8Bに示すように、 Ni/NSC の H_2 脱離量及び CO 脱離量はいずれも、 Ni/XC のそれに比べて顕著に大きかった。すなわち、 Ni/NSC の H_2 吸着量及び CO 吸着量がいずれも、 Ni/XC のそれに比べて顕著に大きいことが確認された。特に、 Ni/NSC の H_2 脱離量は、 Ni/XC のその約5.4倍であった。すなわち、 Ni/NSC は、特に H_2 吸着において優れていることが確認された。

【0120】

また、図9に示すように、 Ni/XC の H_2/CO 比率は0.21であったのに対し、 Ni/NSC のそれは0.68であった。すなわち、 Ni/NSC の H_2/CO 比率は、 Ni/XC のそれに比べて顕著に大きかった。

30

【0121】

ここで、 CO を水素化して CH_4 を生成するメタネーション反応は、金属担持触媒の表面に保持される H_2 の量が大きいほうが好ましいと考えられる。すなわち、 CO の水素化においては、触媒表面への炭素析出(Bourdourd反応)を抑制することが重要である。

【0122】

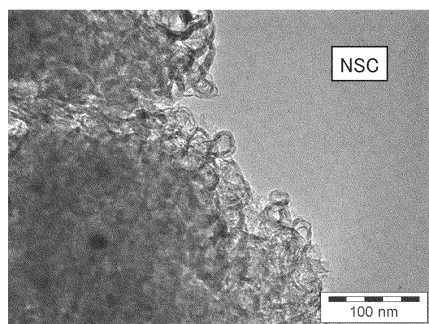
このため、例えば、触媒表面に吸着した CO が表面カーバイド構造を形成し、さらに当該表面カーバイド構造が二次元的に結合して析出炭素となる前に、水素のアタックにより CH_4 を生成することが望ましい。そして、この水素としては、金属担持触媒に蓄えられた水素を有効に利用することができると考えられる。

【0123】

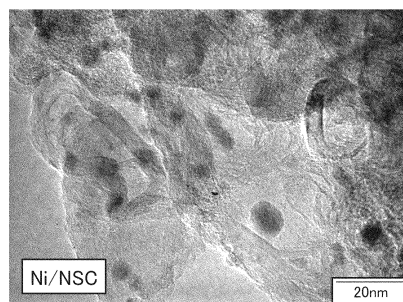
40

この点、 Ni/NSC は、上述のとおり、その表面に、大量の水素を吸着していた。しかも、 Ni/NSC には、 400 以上においても大量の水素が残っていた。すなわち、 Ni/NSC に蓄えられた水素の存在によって、当該 Ni/NSC のメタネーション触媒活性が効果的に高められていることが考えられた。したがって、 Ni/NSC が優れたメタネーション触媒活性を示す要因の一つとして、その優れた水素蓄積能を反映して、 H_2/CO 比率が0.3以上であることが考えられた。

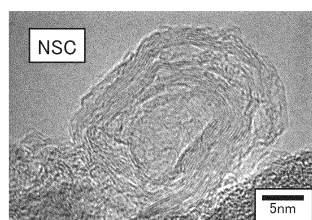
【図 1 A】



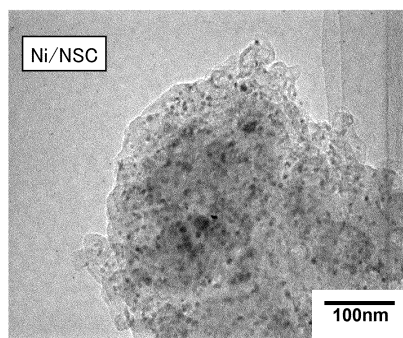
【図 2 A】



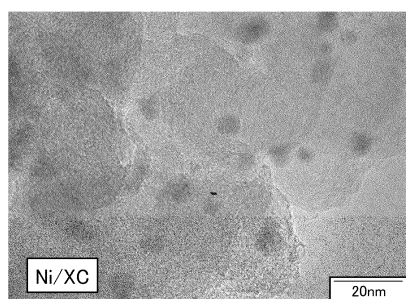
【図 1 B】



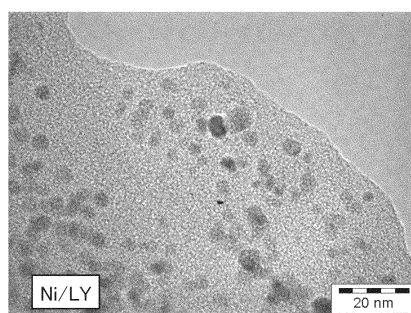
【図 2 B】



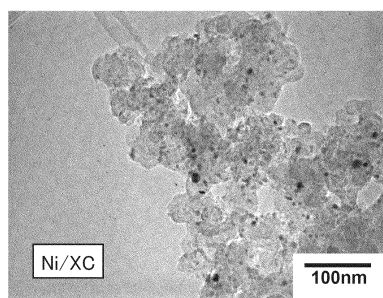
【図 3 A】



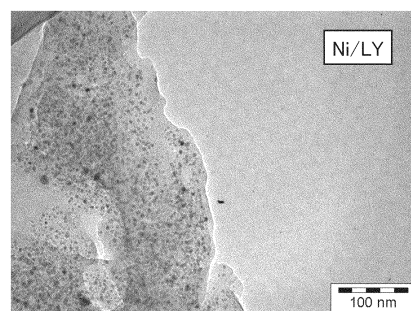
【図 4 A】



【図 3 B】



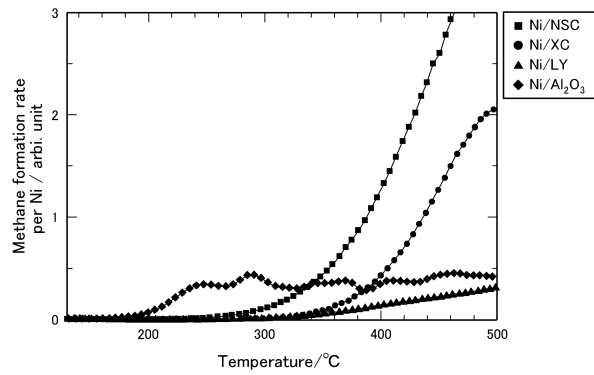
【図 4 B】



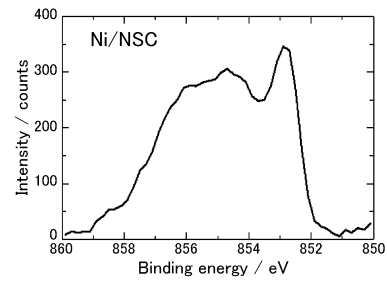
【図5】

	Ni粒子径(nm)	Ni結晶子径(nm)
Ni/NSC	5.5	5.0
Ni/XC	5.5	3.6
Ni/LY	5.0	3.9

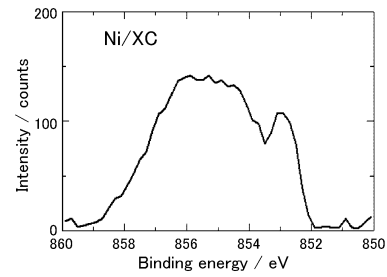
【図6】



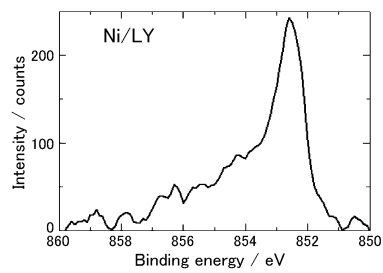
【図7A】



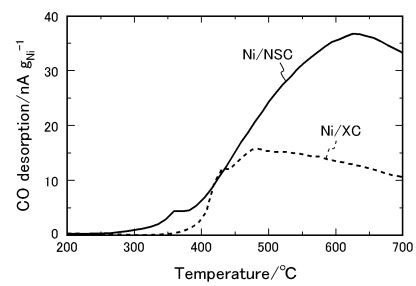
【図7B】



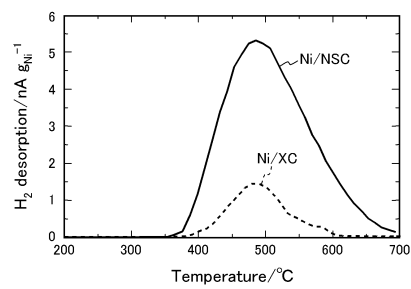
【図7C】



【図8B】



【図8A】



【図9】

	CO脱離量 (mmol/g-Ni)	H ₂ 脱離量 (mmol/g-Ni)	H ₂ /CO比率 (-)
Ni/NSC	6.3	4.3	0.68
Ni/XC	3.9	0.8	0.21

フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 卓也
群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内
- (72)発明者 神成 尚克
群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内
- (72)発明者 小林 里江子
千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内
- (72)発明者 齊藤 直人
千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特表2008-528250(JP,A)
特表平08-506757(JP,A)
特開2012-115728(JP,A)
特開2012-115725(JP,A)
特開2011-230099(JP,A)
特開2011-213586(JP,A)
国際公開第2010/064556(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
C01B 3/00 - 3/58