

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4774197号
(P4774197)

(45) 発行日 平成23年9月14日(2011.9.14)

(24) 登録日 平成23年7月1日(2011.7.1)

(51) Int. Cl.	F I	
BO1J 23/72 (2006.01)	BO1J 23/72	M
BO1J 23/745 (2006.01)	BO1J 23/74	3O1M
BO1J 23/889 (2006.01)	BO1J 23/84	3I1M
BO1J 23/86 (2006.01)	BO1J 23/86	M
CO1B 3/32 (2006.01)	CO1B 3/32	A
請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-15343 (P2004-15343)	(73) 特許権者	000183646
(22) 出願日	平成16年1月23日(2004.1.23)		出光興産株式会社
(65) 公開番号	特開2005-342543 (P2005-342543A)		東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年12月15日(2005.12.15)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	平成18年8月9日(2006.8.9)		弁理士 大谷 保
(31) 優先権主張番号	特願2003-142573 (P2003-142573)	(74) 代理人	100081765
(32) 優先日	平成15年5月20日(2003.5.20)		弁理士 東平 正道
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	江口 浩一
(31) 優先権主張番号	特願2003-309696 (P2003-309696)		京都府京都市西京区京都大学桂
(32) 優先日	平成15年9月2日(2003.9.2)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	後藤 政博
(31) 優先権主張番号	特願2003-322949 (P2003-322949)		
(32) 優先日	平成15年9月16日(2003.9.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 酸素含有炭化水素の改質触媒、それを用いた水素又は合成ガスの製造方法及び燃料電池システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅を含み、かつCu-Mn型、Cu-Fe型、Cu-Cr型及びCu-Mn-Fe型からなる群から選択されるいずれかのスピネル構造を有する金属酸化物、および固体酸性物質を含有することを特徴とする酸素含有炭化水素の改質触媒。

【請求項 2】

固体酸性物質がアルミナである請求項 1 に記載の酸素含有炭化水素の改質触媒。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の改質触媒を還元することにより得られる酸素含有炭化水素の改質触媒。

【請求項 4】

酸素含有炭化水素が、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル及びメチルエチルエーテルから選ばれる少なくとも一種である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の酸素含有炭化水素の改質触媒。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の改質触媒を用い、酸素含有炭化水素を水蒸気改質することを特徴とする水素又は合成ガスの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の改質触媒を用い、酸素含有炭化水素を自己熱改質することを特徴とする水素又は合成ガスの製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の改質触媒を用い酸素含有炭化水素を部分酸化改質することを特徴とする水素又は合成ガスの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の改質触媒を用い、酸素含有炭化水素を二酸化炭素改質することを特徴とする水素又は合成ガスの製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の改質触媒を備える改質器と、該改質器により製造される水素を燃料とする燃料電池とを有することを特徴とする燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素含有炭化水素の改質触媒、それを用いた水素又は合成ガスの製造方法及び燃料電池システムに関し、さらに詳しくは、耐熱性に優れる銅含有スピネル構造を有する金属酸化物、又はこのものと固体酸性物質とを含み、単位表面積当たりの活性が大きく向上した酸素含有炭化水素の改質触媒、及びこの改質触媒を用いて酸素含有炭化水素に各種改質を施し、水素又は合成ガスを効率よく製造する方法、並びにこの改質触媒を利用した燃料電池システムに関する。

【背景技術】

【0002】

20

合成ガスは、一酸化炭素と水素からなり、メタノール合成、オキシ合成、フィッシャートロプシュ合成などの原料ガスとして用いられるほか、アンモニア合成や各種化学製品の原料として広く用いられている。

この合成ガスは、従来石炭のガス化による方法、あるいは天然ガスなどを原料とする炭化水素類の水蒸気改質法や部分酸化改質法などにより製造されてきた。しかしながら、石炭のガス化方法においては、複雑で高価な石炭ガス化炉が必要である上、大規模なプラントになるなどの問題があった。また、炭化水素類の水蒸気改質法においては、反応が大きな吸熱を伴うため、反応の進行に 700 ~ 1200 程度の高温を必要とし、特殊な改質炉が必要となる上、使用される触媒に高い耐熱性が要求されるなどの問題があった。さらに、炭化水素類の部分酸化改質においても、高温を必要とするために、特殊な部分酸化炉

30

【0003】

そこで、このような問題を解決するために、近年、ジメチルエーテルなどの酸素含有炭化水素を原料として用い、これに各種の改質を施し、合成ガスを製造することが試みられている。

一方、近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目を集めている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換させるものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用

40

などとして、実用化研究が積極的になされている。

この燃料電池の水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系のナフサや灯油などの石油系炭化水素の研究がなされている。

【0004】

これらの石油系炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素に対して、触媒の存在下に水蒸気改質処理や部分酸化改質処理などが施されるが、この場合、前記のような問題が生じる。したがって、水素の製造においても、ジメチルエーテルなどの酸素含有炭化水素を原料として用いる方法が、種々試みられている。

ジメチルエーテルなどの酸素含有炭化水素を原料として、これに各種の改質を施して、

50

水素や合成ガスを製造する際に使用される触媒については、これまで各種のものが開示されているが、その中でCu系の触媒を用いて、酸素含有炭化水素を改質する技術としては、例えばCu含有触媒を用いて、酸素含有炭化水素と二酸化炭素から合成ガスを製造させる触媒及びそれを用いた合成ガスの製造方法（例えば、特許文献1参照）、Cu含有触媒を用いて、酸素含有炭化水素と水蒸気から水素を製造させる触媒及びそれを用いた水素の製造方法（例えば、特許文献2参照）、固体酸にCuを含む金属が担持されたものからなる酸素含有炭化水素の改質触媒（例えば、特許文献3、特許文献4参照）、Cu含有物質と固体酸性物質との混合物からなる、酸素含有炭化水素と水蒸気から水素を製造させる触媒及びそれを用いた水素の製造方法（例えば、特許文献5参照）、Cu含有物質と固体酸性物との混合物からなる、酸素含有炭化水素と水蒸気から合成ガスを製造させる触媒及びそれを用いた合成ガスの製造方法（例えば、特許文献6参照）などが開示されている。

10

しかしながら、これらの技術において用いられるCu系触媒は、いずれも耐熱性が不十分であり、したがって、反応活性を向上させるために反応温度を上げると触媒が劣化するのを免れないという問題があった。

【0005】

【特許文献1】特開平10-174869号公報

【特許文献2】特開平10-174871号公報

【特許文献3】特開2001-96159号公報

【特許文献4】特開2001-96160号公報

【特許文献5】特開2003-10684号公報

20

【特許文献6】特開2003-33656号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、このような状況下でなされたもので、銅を含有し、かつ耐熱性に優れ、単位表面積当たりの活性が大きく向上した酸素含有炭化水素の改質触媒、及びこの改質触媒を用いて酸素含有炭化水素に各種改質を施し、水素又は合成ガスを効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。また、このような優れた改質触媒を備えた改質器と、該改質器により製造される水素を燃料とする燃料電池とを有する、優れた燃料電池システムを提供することを目的とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、銅含有触媒をスピネル構造とすることにより、またこの銅含有スピネル構造の触媒と固体酸性物質とを組み合わせることにより、耐熱性が高くなると共に、単位表面積当たりの活性が大きく向上した触媒が得られ、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 銅を含み、かつCu-Mn型、Cu-Fe型、Cu-Cr型及びCu-Mn-Fe型からなる群から選択されるいずれかのスピネル構造を有する金属酸化物、および固体酸性物質を含有することを特徴とする酸素含有炭化水素の改質触媒（以下、改質触媒Iと称す。）、

40

(2) 固体酸性物質がアルミナである上記(1)に記載の酸素含有炭化水素の改質触媒、

【0008】

(3) 上記(1)または(2)に記載の改質触媒を還元することにより得られる酸素含有炭化水素の改質触媒、

(4) 酸素含有炭化水素が、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル及びメチルエチルエーテルから選ばれる少なくとも一種である上記(1)~(3)のいずれかに記載の酸素含有炭化水素の改質触媒、

(5) 上記(1)~(4)のいずれかに記載の改質触媒を用い、酸素含有炭化水素を水蒸

50

気改質することを特徴とする水素又は合成ガスの製造方法、
 (6) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の改質触媒を用い、酸素含有炭化水素を自己熱改質することを特徴とする水素又は合成ガスの製造方法、
 (7) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の改質触媒を用い酸素含有炭化水素を部分酸化改質することを特徴とする水素又は合成ガスの製造方法、
 (8) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の改質触媒を用い、酸素含有炭化水素を二酸化炭素改質することを特徴とする水素又は合成ガスの製造方法、
 (9) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の改質触媒を備える改質器と、該改質器により製造される水素を燃料とする燃料電池とを有することを特徴とする燃料電池システム、
 を提供するものである。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、耐熱性に優れる銅含有スピネル構造を有する金属酸化物、又はこのものと固体酸性物質とを含有し、単位表面当たりの活性が大きく向上した酸素含有炭化水素の改質触媒、及びこの改質触媒を用いて酸素含有炭化水素に各種改質を施し、水素又は合成ガスを効率よく製造する方法を提供することができる。また、このような優れた改質触媒を備えた改質器と、該改質器により製造される水素を燃料とする燃料電池とを有する、優れた燃料電池システムを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

20

本発明の酸素含有炭化水素の改質触媒には、(1)銅を含み、かつスピネル構造を有する金属酸化物を含有する改質触媒I、及び(2)銅を含み、かつスピネル構造を有する金属酸化物と、固体酸性物質との混合物を含有する改質触媒IIの二つの態様がある。

なお、本発明における酸素含有炭化水素としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテルなどのエーテル類を好ましく挙げる
 ことができる。この中でジメチルエーテルが特に好ましい。

本発明において、スピネル構造を有する金属酸化物とは、 AB_2O_4 型の金属複酸化物にみられる代表的結晶構造型の一つで立方晶系を有している。前記 AB_2O_4 において、通常AはII価の金属であり、Bは三価の金属である。

本発明においては、銅を含むスピネル構造の金属酸化物が用いられ、このような金属酸化物としては、触媒活性及び耐熱性などの点から、Cu-Mn型スピネル、Cu-Fe型スピネル、Cu-Cr型スピネルが好ましい。前記Cu-Mn型スピネルとしては、例えば $CuMn_2O_4$ などを挙げる
 ことができ、Cu-Fe型スピネルとしては、例えば $CuFe_2O_4$ などを挙げる
 ことができる。Cu-Cr型スピネルとしては、例えば $CuCr_2O_4$ などを挙げる
 ことができる。さらに、 $CuAl_2O_4$ や、三成分系の $Cu(FeCr)_2O_4$ 、 $Cu(FeAl)_2O_4$ 、 $Cu(MnFe)_2O_4$ スピネルも用いることができる。Cu(MnFe)₂O₄型スピネルとしては、 $Cu(Mn_{1.5}Fe_{0.5})O_4$ 、 $Cu(Mn_{1.0}Fe_{1.0})O_4$ 、 $Cu(Mn_{2/3}Fe_{4/3})O_4$ 、 $Cu(Mn_{0.5}Fe_{1.5})O_4$ などが挙げられる。

30

【0011】

このような銅を含むスピネル構造の金属酸化物は、銅を含む非スピネル構造のものに比べて、耐熱性に優れ、かつ酸素含有炭化水素の改質に用いる場合、単位表面積当たりの触媒活性がはるかに高い。

40

本発明の酸素含有炭化水素の改質触媒Iは、前記の銅を含むスピネル構造の金属酸化物を含有するものであり、一方、本発明の酸素含有炭化水素の改質触媒IIは、前記の銅を含むスピネル構造の金属酸化物及び固体酸性物質とを含有するものである。この改質触媒IIにおける固体酸性物質とは、固体でありながらブレンステッド酸又はルイス酸の特性を示すものであり、具体的にはアルミナ、シリカ・アルミナ、シリカ・チタニア、ゼオライト、シリコリン酸アルミニウム(SAPO)などが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよいが、これらの中で、得られる触媒の活性などの点から、アルミナが好適である。

50

【0012】

この固体酸性物質として用いられるアルミナとしては、市販の、
、
、
のいずれの結晶形態のものも使用できる。また、ベーマイト、バイアライト、ギブサイト等のアルミナ水和物を焼成したのも使用できる。この他に、硝酸アルミニウムにpH 8 ~ 10 程度のアルカリ緩衝液を加えて水酸化物の沈殿を生成させ、これを焼成したものを使用してもよいし、塩化アルミニウムを焼成してもよい。また、アルミニウムイソプロポキシド等のアルコキシドを2 - プロパノール等のアルコールに溶解させ加水分解用の触媒として塩酸等の無機酸を添加してアルミナゲルを調製し、これを乾燥、焼成するゾル・ゲル法によって調製したものを使用することもできる。

本発明の改質触媒IIは、銅を含むスピネル構造の金属酸化物と前記固体酸性物質を、単に混合したものであってもよいし、該固体酸性物質を担体として用い、これに銅を含むスピネル構造の金属酸化物を担持させたものであってもよい。この改質触媒IIにおける銅の含有量としては特に制限はないが、触媒活性などの点から、Cuとして、通常1 ~ 50 質量%、好ましくは2 ~ 30 質量%の範囲である。

【0013】

また、本発明の改質触媒I及びIIにおいては、銅を含むスピネル構造の金属酸化物として、非スピネル構造の銅を含む化合物を、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により含有するものも用いることができる。

次に、本発明の改質触媒Iの調製方法の一例について、 $CuMn_2O_4$ スピネルからなる触媒を調製する場合を例に挙げて説明する。

まず、銅源として、硝酸銅などの水溶性銅塩を、マンガン源として、硝酸マンガンなどの水溶性マンガン塩を用い、これらを実質上化学量論的な割合、すなわちCuとMnのモル比が、実質上1 : 2になるように含む水溶液を調製する。次いで、この水溶液に、クエン酸などのキレート剤を加えたのち、加熱して水を蒸発させてゲルを生成させる。次に、このゲルを加熱処理して、ゲル中の硝酸根やクエン酸などを分解して得られた酸化物微粉末を、空气中で300 ~ 500 程度の温度で1 ~ 5 時間程度仮焼したのち、さらに500 ~ 1,000 程度の温度で5 ~ 15 時間程度焼成することにより、 $CuMn_2O_4$ スピネルからなる触媒が得られる。また700 以上の高温で焼成した場合は、 Mn_2O_3 と $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ スピネルの混合物になると言われているが、この場合も触媒として使用可能である。

【0014】

この方法においては、CuがMnに対して化学量論的な割合より過剰になるように、銅源を用いることができる。この場合、得られた触媒は、銅の酸化物(Cu_2O 又は CuO あるいはそれらの混合物)とスピネル型酸化物との混合物となり、このものも、改質触媒Iとして用いることができる。

また、 $CuFe_2O_4$ スピネルからなる触媒を調製する場合には、前記マンガン源の代わりに、硝酸鉄などの水溶性鉄塩等の鉄源を用いればよい。さらに、前記マンガン源の代わりに、鉄源とマンガン源との混合物を用いることにより、 $Cu(FeMn)_2O_4$ スピネルからなる触媒を得ることができる。このものも、もちろん改質触媒Iとして用いることができる。

これらの改質触媒Iは、通常適当な大きさのペレット状に成型されて用いられる。

【0015】

次に、本発明の改質触媒IIの調製方法の一例について、固体酸性物質であるアルミナ担体に、 $CuMn_2O_4$ スピネルが担持してなる触媒を調製する場合を例に挙げて説明する。

まず、銅源として、硝酸銅などの水溶性銅塩を、マンガン源として、硝酸マンガンなどの水溶性マンガン塩を用い、これらを実質上化学量論的な割合、すなわちCuとMnのモル比が、実質上1 : 2になるように含む水溶液を調製する。次いで、この水溶液に、所定量のアルミナ粉末を加え、均質に分散させたのち、加熱して水を蒸発させて粉末を得る。次に、この粉末を、空气中で300 ~ 500 程度の温度で1 ~ 5 時間程度仮焼したのち、さらに500 ~ 1,000 程度の温度で5 ~ 15 時間程度焼成することにより、Cu

10

20

30

40

50

とMnを含有するスピネル担持アルミナ触媒が得られる。

【0016】

また、前記マンガン源の代わりに、鉄源を用いることにより、 CuFe_2O_4 スピネル担持アルミナ触媒を得ることができ、マンガン源の代わりに、鉄源とマンガン源との混合物を用いることにより、 $\text{Cu}(\text{FeMn})_2\text{O}_4$ スピネル担持アルミナ触媒を得ることができる。

これらの改質触媒IIは、通常適当な大きさのペレット状に成型されて用いられる。

さらに、本発明の改質触媒IIが、銅を含むスピネル構造の金属酸化物とアルミナとの混合物である場合には、例えば、 CuMn_2O_4 スピネル、 CuFe_2O_4 スピネル及び $\text{Cu}(\text{FeMn})_2\text{O}_4$ スピネルなどの中から選ばれる少なくとも一種からなる適当な大きさのペレットと、適当な大きさのアルミナペレットとを混合して改質触媒IIを調製してもよいし、 CuMn_2O_4 スピネル、 CuFe_2O_4 スピネル及び $\text{Cu}(\text{FeMn})_2\text{O}_4$ スピネルの中から選ばれる少なくとも一種の粉末と、アルミナ粉末とを均質に混合したのち、適当な大きさのペレットに成型して改質触媒IIを調製してもよい。

【0017】

本発明においては、上記改質触媒を還元することにより、さらに活性を向上させることができる。還元処理は、水素を含む気流中で処理する気相還元方法と、還元剤で処理する湿式還元方法がある。前者の還元処理は、通常水素を含む気流下、 $150 \sim 500$ 、好ましくは、 $200 \sim 300$ の温度で30分～24時間、好ましくは、1～10時間実施する。水素ガス以外に、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを共存させてもよい。

後者の湿式還元法としては、液体アンモニア/アルコール/Na、液体アンモニア/アルコール/Liを用いるBirch還元、メチルアミン/Li等を用いるBenkeser還元、 Zn/HCl 、 $\text{Al}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 、 NaH 、 LiAlH_4 又はその置換体、ヒドロシラン類、水素化ホウ素ナトリウム又はその置換体、ジボラン、蟻酸、ホルマリン、ヒドラジン等の還元剤で処理する方法がある。この場合、通常、室温～ 100 で、10分～24時間、好ましくは、30分～10時間行うものである。

【0018】

また、反応原料を流すことによって、生成した水素やCOによって反応中にも触媒は還元される。

本発明においては、触媒は還元前処理あるいは生成ガスによって還元されることで、Cuあるいは他の元素はスピネル構造から脱離し、スピネル構造は一部あるいは全部が保持されていない状態になっているが、最初にスピネル構造を有するCu触媒を使用することが本発明の重要な点である。

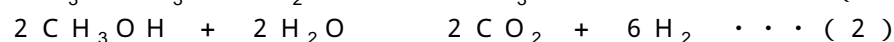
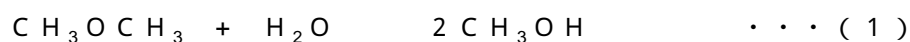
【0019】

本発明の水素又は合成ガスの製造方法においては、前述の本発明の改質触媒I及び/又は改質触媒IIを用いてジメチルエーテルなどの酸素含有炭化水素を、(1)水蒸気改質、(2)自己熱改質、(3)部分酸化改質又は(4)二酸化炭素改質することにより、水素又は合成ガスを製造する。

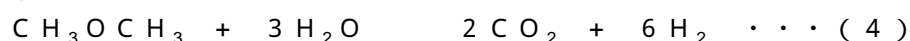
次に、各改質方法についてジメチルエーテルを用いた場合を例に挙げて説明する。

[水蒸気改質]

本発明の改質触媒を用いる場合、ジメチルエーテルの水蒸気改質は、以下に示す反応式に従って、反応が進行するものと思われる。



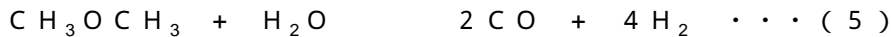
したがって、水素を製造する場合には、前記(3)の反応が進行しにくいように、すなわち



の反応が起こるように反応条件を選択すればよい。

【 0 0 2 0 】

一方、合成ガスを製造する場合には、前記(1)、(2)及び(3)の反応が生じるように、すなわち



の反応が起こるように反応条件を選択すればよい。

水素を製造する場合、水蒸気/ジメチルエーテルモル比は、理論的には3であるが、3~6程度が好ましく、一方、合成ガスを製造する場合、水蒸気/ジメチルエーテルモル比は、理論的には1であるが、1~2程度が好ましい。

反応温度は、通常200~500、好ましくは250~450の範囲で選定される。この温度が200未満ではジメチルエーテルの転化率が低くなるおそれがあり、500を超えると触媒の活性劣化が生じる原因となる。GHSV(ガス時空間速度)は、ジメチルエーテル基準で100~10,000h⁻¹の範囲が好ましい。このGHSVが100h⁻¹未満では生産効率が低く、実用的に好ましくないし、10,000h⁻¹を超えるとジメチルエーテルの転化率が低くなりすぎ、実的に好ましくない。また、反応圧力は、通常、常圧~1MPa程度である。この圧力が高すぎるとジメチルエーテルの転化率が低下する傾向がある。

10

【 0 0 2 1 】

[自己熱改質]

自己熱改質反応においては、ジメチルエーテルの酸化反応と水蒸気との反応が同一リアクター内で、又は連続したリアクター内で起こる。この場合、水素製造と合成ガス製造では、反応条件は若干異なるが、一般的には、酸素/ジメチルエーテルモル比は、好ましくは0.1~1の範囲で選定され、水蒸気/ジメチルエーテルモル比は、好ましくは0.5~3の範囲で選定される。酸素/ジメチルエーテルモル比が0.1未満では発熱による反応熱の供給が十分にできない場合があり、一方1を超えると完全酸化が生じて水素濃度が低下するおそれが生じる。また、水蒸気/ジメチルエーテルモル比が0.5未満では水素濃度が低下する場合があり、一方3を超えると発熱の供給が足らなくなるおそれが生じる。

20

反応温度は、通常200~800、好ましくは250~500の範囲で選定される。また、GHSV及び反応圧力については、前記水蒸気改質の場合と同様である。

【 0 0 2 2 】

[部分酸化改質]

部分酸化改質反応は、ジメチルエーテルの部分酸化反応が起こり、水素製造と合成ガス製造では、反応条件が若干異なるが、一般的には、酸素/ジメチルエーテルモル比は、好ましくは0.3~1.5の範囲で選定される。この酸素/ジメチルエーテルモル比が0.3未満ではジメチルエーテルの転化率が十分に高くない場合があり、一方1.5を超えると完全酸化が起こり、水素濃度が低下する原因となる。反応温度は、通常200~900、好ましくは250~600の範囲で選定される。また、GHSV及び反応圧力については、前記水蒸気改質の場合と同様である。

30

【 0 0 2 3 】

[二酸化炭素改質]

二酸化炭素改質反応は、ジメチルエーテルと二酸化炭素の反応が起こり、水素製造と合成ガス製造では、反応条件は若干異なるが、一般的には、CO₂/ジメチルエーテルモル比は、好ましくは0.8~2、より好ましくは0.9~1.5の範囲で選定される。このCO₂/ジメチルエーテルモル比が0.8未満ではジメチルエーテルの転化率が十分に高くないおそれがあり、一方2を超えると生成物中にCO₂が多く残り、水素の分圧が低下する原因となる上、CO₂の除去が必要な場合があり、好ましくない。この反応では、水蒸気を導入することができ、この導入により水素濃度を高めることが可能となる。また、反応温度、GHSV及び反応圧力については、前記水蒸気改質の場合と同様である。

40

【 0 0 2 4 】

本願の第三発明は、前述の改質触媒を備える改質器と、該改質器により製造される水素

50

を燃料とする燃料電池とを有することを特徴とする燃料電池システムであり、図 1 により説明する。

燃料タンク 2 1 内の燃料は燃料ポンプ 2 2 を経て脱硫器 2 3 に導入される。脱硫器 2 3 には例えば活性炭、ゼオライト又は金属系の吸着剤などを充填することができる。脱硫器 2 3 で脱硫された燃料は水タンクから水ポンプ 2 4 を経た水と混合した後気化器 1 に導入されて気化され、次いで空気ブローア 3 5 から送り出された空気と混合され改質器 3 1 に送り込まれる。改質器 3 1 には前述の改質触媒が充填されており、改質器 3 1 に送り込まれた燃料混合物（酸素含有炭化水素、水蒸気及び酸素を含む混合気）から、前述した改質反応のいずれかによって水素が製造される。

【 0 0 2 5 】

このようにして製造された水素は C O 変成器 3 2、C O 選択酸化器 3 3 を通じて C O 濃度が燃料電池の特性に及ぼさない程度まで低減される。これらの反応器に用いる触媒例としては、C O 変成器 3 2 には、鉄 - クロム系触媒、銅 - 亜鉛系触媒あるいは貴金属系触媒が挙げられ、C O 選択酸化器 3 3 には、ルテニウム系触媒、白金系触媒あるいはそれらの混合触媒が挙げられる。なお、改質反応で製造された水素中の C O 濃度が低い場合、C O 変成器 3 2 を取り付けなくてもよい。

【 0 0 2 6 】

燃料電池 3 4 は負極 3 4 A と正極 3 4 B との間に高分子電解質 3 4 C を備えた固体高分子形燃料電池である。負極側には上記の方法で得られた水素リッチガスが、正極側には空気ブローア 3 5 から送られる空気が、それぞれ必要であれば適当な加湿処理を行った後（加湿装置は図示せず）導入される。

この時、負極側では水素ガスがプロトンとなり電子を放出する反応が進行し、正極側では酸素ガスが電子とプロトンを得て水となる反応が進行し、両極 3 4 A、3 4 B 間に直流電流が発生する。その場合、負極には、白金黒もしくは活性炭担持の P t 触媒あるいは P t - R u 合金触媒などが使用され、正極には、白金黒もしくは活性炭担持の P t 触媒などが使用される。

【 0 0 2 7 】

負極 3 4 A 側に改質器 3 1 のバーナ 3 1 A を接続して余った水素を燃料とすることができる。また、正極 3 4 B 側に気水分離器 3 6 を接続し、正極 3 4 B 側に供給された空気中の酸素と水素との結合により生じた水と排気ガスとを分離し、水を水蒸気の生成に利用することができる。燃料電池 3 4 では発電に伴って熱が発生するため、排熱回収装置 3 7 を付設してこの熱を回収して有効利用することができる。排熱回収装置 3 7 は、燃料電池 3 4 に付設され反応時に生じた熱を奪う熱交換器 3 7 A と、この熱交換器 3 7 A で奪った熱を水と熱交換するための熱交換器 3 7 B と、冷却器 3 7 C と、これら熱交換器 3 7 A、3 7 B 及び冷却器 3 7 C へ冷媒を循環させるポンプ 3 7 D とを備え、熱交換器 3 7 B において得られる温水は他の設備などで有効に利用することができる。

【実施例】

【 0 0 2 8 】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

実施例 1

1 リットルビーカーに、硝酸銅 [ナカライテスク社製、99.5% $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] 13.28 g (55 ミリモル) 及び硝酸マンガン [シグマアルドリッチジャパン社製、98.0% $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 31.55 g (108 ミリモル) と、蒸留水 300 ミリリットルを加え、60 で 2 時間攪拌した。次いで、この溶液にクエン酸 - 水和物 [シグマアルドリッチジャパン社製] 34.65 g (165 ミリモル) を加え、60 で 1 時間攪拌したのち、80 に昇温して水を蒸発させた。

このようにして生成したゲルを 140 で加熱し続け、硝酸根及びクエン酸を分解させて酸化物微粉末を得たのち、空気中にて 400 で 2 時間仮焼し、その後、さらに焼成炉

10

20

30

40

50

にて空气中、900 で10時間焼成を行った。

このようにして、Cu-Mnスピネル型酸化物触媒 ($Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ スピネルと Mn_2O_3 の混合物)を得た。

【0030】

比較例1

1リットルビーカーに、硝酸銅[ナカライテスク社製、99.5% $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] 22.93g (95ミリモル)及び硝酸アルミニウム[和光純薬工業社製、98.0% $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] 105.14g (275ミリモル)と蒸留水300ミリリットルを加え、60 で2時間攪拌した。次いで、この溶液にクエン酸一水和物[シグマアルドリッチジャパン社製] 117.04g (557ミリモル)を加え、60 で1時間攪拌し、その後、80 に昇温して水を蒸発させた。

10

このようにして生成したゲルを140 で加熱し続け、硝酸根及びクエン酸を分解させて酸化物微粉末を得たのち、空气中にて400 で2時間仮焼し、その後、さらに焼成炉にて空气中、500 で3時間焼成を行った。

このようにして、30質量% Cu担持アルミナ触媒(非スピネル)を得た。

【0031】

実施例2

1リットルビーカーに、硝酸銅[ナカライテスク社製、99.5% $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] 6.410g (26ミリモル)及び硝酸マンガン[シグマアルドリッチジャパン社製、98.0% $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 7.732g (26ミリモル)と、蒸留水300ミリリットルを加え、60 で2時間攪拌した。次いで、この溶液に Al_2O_3 [住友化学工業社製、「AKP-G015」] 30.0gを加え、80 で水を蒸発させ、粉末を得た。

20

次に、得られた粉末を400 で2時間空气中で仮焼し、その後、さらに焼成炉にて空气中、900 で10時間焼成した。

このようにして、Cuを5質量%含有する $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ スピネル担持アルミナ触媒を得た。

【0032】

実施例3

1リットルビーカーに、硝酸銅[ナカライテスク社製、99.5% $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] 4.370g (18ミリモル)及び硝酸第二鉄[和光純薬工業社製、99.0% $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] 14.65g (36ミリモル)と、蒸留水300ミリリットルを加え、60 で2時間攪拌した。次いで、この溶液に Al_2O_3 [住友化学工業社製、「AKP-G015」] 30.0gを加え、80 で水を蒸発させ、粉末を得た。

30

次に、得られた粉末を400 で2時間空气中で仮焼し、その後、さらに焼成炉にて空气中、900 で10時間焼成した。

このようにして、Cuを5質量%含有する $CuFe_2O_4$ スピネル担持アルミナ触媒を得た。

【0033】

実施例4

実施例1と同様にして調製したCu-Mnスピネル型酸化物触媒 ($Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ スピネルと Mn_2O_3 の混合物) 10gとアルミナ(住友化学工業社製、「AKP-G015」) 4.445gを乳鉢で混合することにより、Cuを20質量%含有する、Cu-Mnスピネル酸化物触媒と Al_2O_3 の混合触媒を得た。

40

【0034】

実施例5

1リットルビーカーに、硝酸銅[ナカライテスク社製、99.5% $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$] 26.56g (109ミリモル)と硝酸マンガン[シグマアルドリッチジャパン社製、98.0% $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] 31.55g (54ミリモル)、及び硝酸第二鉄[和光純薬工業社製、99.0% $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] 67.33g (16

50

5ミリモル)と、蒸留水300ミリリットルを加え、60℃で2時間攪拌した。次いで、この溶液にクエン酸一水和物〔シグマアルドリッチジャパン社製〕85.84g(409ミリモル)を加え、60℃で1時間攪拌したのち、80℃に昇温して水を蒸発させた。

このようにして生成したゲルを140℃で7時間加熱し、硝酸根及びクエン酸を分解させて酸化物微粉末を得たのち、空気中にて400℃で2時間仮焼し、その後、さらに焼成炉にて空気中、900℃で10時間焼成を行った。

焼成後、得られたCu-Mn-Feスピネル型酸化物触媒(CuMn_{0.5}Fe_{1.5}O₄)10gとアルミナ(住友化学工業社製「AKP-G015」)4.445gを乳鉢で混合することによりCuを20質量%含有するCuMn_{0.5}Fe_{1.5}O₄スピネルとAl₂O₃の混合触媒を得た。

【0035】

実施例6

1リットルビーカーに、硝酸銅〔ナカライテスク社製、99.5%Cu(NO₃)₂・3H₂O〕20.30g(84ミリモル)及び硝酸第二鉄〔和光純薬工業社製、99.0%Fe(NO₃)₃・9H₂O〕68.24g(168ミリモル)と、蒸留水300ミリリットルを加え、60℃で2時間攪拌した。次いで、この溶液にクエン酸一水和物〔シグマアルドリッチジャパン社製〕70.56g(336ミリモル)を加え、60℃で1時間攪拌したのち、80℃に昇温して水を蒸発させた。

このようにして生成したゲルを140℃で7時間加熱し、硝酸根及びクエン酸を分解させて酸化物微粉末を得たのち、空気中にて400℃で2時間仮焼し、その後、さらに焼成炉にて空気中、900℃で10時間焼成を行った。

焼成後、得られたCu-Feスピネル型酸化物触媒(CuFe₂O₄)10gとアルミナ(住友化学工業社製、「AKP-G015」)4.235gを乳鉢で混合することによりCuを20質量%含有するCuFe₂O₄スピネルとAl₂O₃の混合触媒を得た。

【0036】

実施例7

1リットルビーカーに、硝酸銅〔ナカライテスク社製、99.5%Cu(NO₃)₂・3H₂O〕20.98g(87ミリモル)及び硝酸クロム〔ナカライテスク社製、99.5%Cr(NO₃)₃・9H₂O〕70.56g(174ミリモル)と、蒸留水300ミリリットルを加え、60℃で2時間攪拌した。次いで、この溶液にクエン酸一水和物〔シグマアルドリッチジャパン社製〕73.08g(348ミリモル)を加え、60℃で1時間攪拌したのち、80℃に昇温して水を蒸発させた。

このようにして生成したゲルを140℃で7時間加熱し、硝酸根及びクエン酸を分解させて酸化物微粉末を得たのち、空気中にて400℃で2時間仮焼し、その後、さらに焼成炉にて空気中、900℃で10時間焼成を行った。

焼成後、得られたCu-Crスピネル型酸化物触媒(CuCr₂O₄)10gとアルミナ(住友化学工業社製、「AKP-G015」)4.74gを乳鉢で混合することによりCuを20質量%含有するCuCr₂O₄スピネルとAl₂O₃の混合触媒を得た。

【0037】

試験例1

実施例1～7及び比較例1で得た触媒を6～14メッシュの大きさに成型し、それぞれ1ミリリットルを反応器に充填した。

実施例2、3、6、7及び比較例1の触媒については、水素含有量10容量%の水素と窒素の混合ガス中で、250℃にて1時間加熱して水素還元を行った。なお、実施例1、実施例4及び実施例5の触媒については水素還元を行わなかった。

ジメチルエーテル(DME)と水蒸気と窒素を、それぞれ15ミリリットル/分、45ミリリットル/分及び40ミリリットル/分の速度で反応器に供給し、400℃又は450℃でDMEの水蒸気改質を行った。この際、全ガス量基準のGHSV(ガス時空間速度)は6,000h⁻¹であり、DME基準のGHSVは900h⁻¹であった。

DME反応速度及びDME転化率を、下記の式に従って算出し、触媒の性能を評価した

10

20

30

40

50

。結果を第1表に示す。

【0038】

< DME 反応速度 ($\mu\text{mol} / \text{s} \cdot \text{m}^2 - \text{cat}$) >

DME 反応速度 = DME 流量 ($\mu\text{mol} / \text{s}$) \times 0.01 DME 転化率 (%) / 反応器中の触媒の表面積 (m^2)

ただし、

反応器中の触媒の表面積 = 使用触媒体積 (ml) \times 触媒比重 (g / ml) \times BET 比表面積 (m^2 / g)

< DME 転化率 (%) >

DME 転化率 = [(入口 DME 流量 - 出口 DME 流量) / 入口 DME 流量] \times 100

10

【0039】

【表1】

第1表

	触媒の種類	DME反応速度 ($\mu\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}^2\text{-cat.}$) (@450°C)	DME転化率 (%) (@450°C)	DME転化率 (%) (@400°C)
実施例1	Cu-Mnスピネル型酸化物触媒	0.43	—	—
比較例1	銅酸化物/ Al_2O_3	0.20	76.0	53.4
実施例2	$\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	93.8	—
実施例3	$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	—	91.0	—
実施例4	Cu-Mnスピネル型酸化物触媒 + Al_2O_3	—	98.2	—
実施例5	Cu-Mn-Feスピネル型酸化物触媒 + Al_2O_3	—	99.5	—
実施例6	Cu-Feスピネル型酸化物触媒 + Al_2O_3	—	—	98.5
実施例7	Cu-Crスピネル型酸化物触媒 + Al_2O_3	—	—	93.5

20

30

【0040】

第1表から分かるように、スピネル含有の実施例1の触媒は、非スピネル含有の比較例1の触媒に比べて反応速度が大きい。また、スピネル含有の実施例2～7の触媒は、非スピネル含有の比較例1の触媒に比べて、DMEの転化率が高い。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の燃料電池システムの概略の流れ図である。

40

【符号の説明】

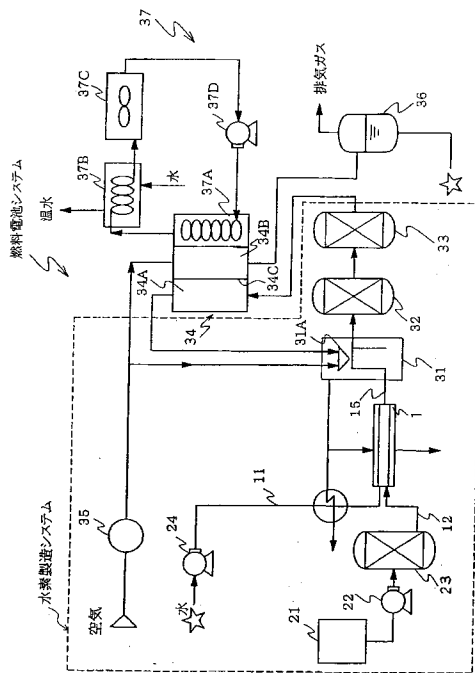
【0042】

- 1 : 気化器
- 11 : 水供給管
- 12 : 燃料導入管
- 15 : 接続管
- 21 : 燃料タンク
- 22 : 燃料ポンプ
- 23 : 脱硫器
- 24 : 水ポンプ

50

- 3 1 : 改質器
- 3 1 A : 改質器のバーナ
- 3 2 : CO変成器
- 3 3 : CO選択酸化器
- 3 4 : 燃料電池
- 3 4 A : 燃料電池負極
- 3 4 B : 燃料電池正極
- 3 4 C : 燃料電池高分子電解質
- 3 5 : 空気ブロー
- 3 6 : 気水分離器
- 3 7 : 排熱回収装置
- 3 7 A : 熱交換器
- 3 7 B : 熱交換器
- 3 7 C : 冷却器
- 3 7 D : 冷媒循環ポンプ

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
C 0 1 B	3/40	(2006.01)	C 0 1 B	3/40	
H 0 1 M	8/06	(2006.01)	H 0 1 M	8/06	G

(56) 参考文献 特開 2 0 0 3 - 3 2 0 2 5 4 (J P , A)
 特開昭 5 2 - 0 2 7 0 8 5 (J P , A)
 特公昭 6 3 - 0 5 4 4 2 0 (J P , B 2)
 特開平 1 1 - 1 6 9 7 1 4 (J P , A)
 特表 2 0 0 4 - 5 0 0 9 8 0 (J P , A)
 特表 2 0 0 5 - 5 3 6 4 2 1 (J P , A)
 田中洋平 他, Al₂O₃, Cu系スピネル型酸化物混合触媒によるジメチルエーテルの水蒸気改質反応
 , 第33回石油・石油化学討論会講演要旨, 2 0 0 3 年 1 1 月 1 7 日, page.322,323

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	2 1 / 0 0	-	3 8 / 7 4
C 0 1 B	3 / 0 0	-	3 / 5 6