

(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2011-194362

(P2011-194362A)

(43) 公開日 平成23年10月6日(2011.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 23/72</b> (2006.01)	BO1J 23/72 M	4G140
<b>CO1B 3/16</b> (2006.01)	CO1B 3/16	4G169
<b>HO1M 8/06</b> (2006.01)	HO1M 8/06 G	5HO27

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2010-66362(P2010-66362)  
 (22) 出願日 平成22年3月23日(2010.3.23)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係わる特許出願(平成17年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発事業/要素技術開発/定置用燃料電池改質系触媒の基盤要素技術開発(改質、CO変成ならびにCO除去触媒の開発)委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)

(71) 出願人 000183646  
 出光興産株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 (71) 出願人 501241645  
 学校法人 工学院大学  
 東京都新宿区西新宿1丁目24番2号  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (74) 代理人 100081765  
 弁理士 東平 正道  
 (74) 代理人 100089185  
 弁理士 片岡 誠  
 (74) 代理人 100119666  
 弁理士 平澤 賢一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素転換用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活性、耐久性ともに優れる水性ガスシフト反応触媒の製造方法を提供すること。  
 【解決手段】  $Cu_2(CO_3)(OH)_n$  [nは自然数] で表わされるマラカイトと  $(Cu, Zn)_{8-x}Al_x(OH)_{16}CO_2 \cdot nH_2O$  [xおよびnは自然数] で表わされるハイドロタルサイトを含む触媒前駆体を焼成する一酸化炭素転換用触媒の製造方法であって、該触媒前駆体中のハイドロタルサイトの割合を25質量%以下とすることを特徴とする一酸化炭素転換用触媒の製造方法である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

$Cu_2(CO_3)(OH)_n$  [nは自然数]で表わされるマラカイトと $(Cu, Zn)_{8-x}Al_x(OH)_{16}CO_2 \cdot nH_2O$  [xおよびnは自然数]で表わされるハイドロタルサイトを含む触媒前駆体を焼成する一酸化炭素転換用触媒の製造方法であって、該触媒前駆体中のハイドロタルサイトの割合を25質量%以下とすることを特徴とする一酸化炭素転換用触媒の製造方法。

## 【請求項 2】

前記触媒前駆体が、銅、亜鉛、アルミニウムを含む金属塩水溶液と $CO_3$ を有する塩基性物質を含む水溶液とをpH5～pH7、65以下で共沈させた沈殿物を洗浄・乾燥して得られる触媒前駆体であり、該金属塩水溶液中の金属成分の原子比が $Cu/(Cu+Zn+Al)=0.3\sim0.8$ 、 $Al/(Cu+Zn)=0.2\sim0.7$ 、 $Al/Zn=2\sim10$ である請求項1に記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記前記乾燥が60～200の温度で15～100時間行なわれる請求項2に記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法。

## 【請求項 4】

前記触媒前駆体が、前記共沈させた沈殿物を2時間以上熟成させた後に、洗浄・乾燥して得られる物である、請求項2又は3に記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法。

## 【請求項 5】

銅、亜鉛、アルミニウムを含む金属塩水溶液中の金属成分の原子比が $Cu/(Cu+Zn+Al)=0.3\sim0.7$ 、 $Al/(Cu+Zn)=0.3\sim0.6$ 、 $Al/Zn=2\sim8$ である請求項2～4のいずれかに記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法。

20

## 【請求項 6】

前記焼成の温度が250～600である請求項1～5のいずれかに記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法。

## 【請求項 7】

ZnOを含まない請求項1～6のいずれかに記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法。

## 【請求項 8】

触媒表面積が80～200 $m^2/g$ である請求項1～7のいずれかに記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は一酸化炭素転換用触媒の製造方法に関する。より詳しくは、マラカイトとハイドロタルサイトを特定の比率で含む触媒前駆体を乾燥および焼成することによる一酸化炭素転換用触媒の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

水性ガスシフト反応に使用される銅-亜鉛-アルミニウム触媒は貴金属系触媒に比べて、比較的低温で作動できるので、CO濃度を1%以下の低濃度まで下げることができるが、熱および水蒸気の存在下で銅のシンタリングが起り、失活する問題がある。

40

一定条件で運転を行う工業装置では長期間使用できるが、燃料電池のように頻繁に起動停止を行い、触媒が酸化、還元雰囲気繰り返しされる場合にはCuのシンタリングが起りやすく、触媒が失活しやすい。

Ptなどの貴金属をチタニアやセリアに担持した触媒は耐久性が高いが、低温での活性は銅-亜鉛-アルミニウム触媒に及ばない。そこで改良された銅-亜鉛-アルミニウム触媒について数多く提案されているが、いまだに満足できる耐久性のレベルには至っていない。

亜鉛アルミネートスピネルが触媒あるいは触媒担体に使用されており、水性ガスシフト

50

反応に使用した例も出願されている。しかし、触媒性能は組成や調製方法によって異なり、既存の亜鉛アルミニウムスピネル触媒では十分なレベルには達していない。

たとえば、特許文献1においては、ハイドロタルサイトの形態のアルミニウムおよびハイドロタルサイトとは異なるアルミニウムを含む触媒前駆体から製造した、Cu-Zn-Al系シフト触媒が開示されているが、触媒前駆体中にマラカイトを含む旨の開示は無く、マラカイトが生成しやすい触媒前駆体の製造条件、特に乾燥条件の開示も無い。

また、特許文献2においても、ハイドロタルサイト構造を含むオーリカルサイト構造の触媒前駆体から製造した触媒の耐久性が高いと報告されているが、触媒前駆体中にマラカイトを含む旨の開示は無く、マラカイトが生成しやすい触媒前駆体の製造条件、特に乾燥条件により性能をコントロールするという開示も無い。

さらに、特許文献3においては、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担体に銅およびアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素を助触媒元素として担持させた触媒が開示されているが、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>担体を調製し、別途銅を含む触媒粒子と助触媒粒子を混合するため、製法が複雑となる。

次に、特許文献4においては、マラカイトリッチの共沈物を開示しておらず、それが達成できる触媒前駆体の製造条件を開示していない。例えば適正なpH範囲、乾燥時間、又、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>およびCuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルを含む触媒であり、本願製法で得られる触媒とは組成が異なる。銅量も少なく性能は低い。

さらに、特許文献5においては、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>および酸化銅からなる触媒ではあるが、マラカイトリッチの共沈物は開示されておらず、開示された触媒の製造方法は、触媒前駆体中に含まれるハイドロタルサイト量が少なく、マラカイトが多くなる触媒の製造条件ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特表2005-520689号公報

【特許文献2】特開2009-028694号公報

【特許文献3】特開2004-321924号公報

【特許文献4】特開2004-202310号公報

【特許文献5】WO2008/044707号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一般にCuを含むシフト触媒は低温での活性は高いものの、Cuがシンタリングし易く耐久性が低い。本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、例えば、起動停止を繰り返す燃料電池改質器用水性ガスシフト反応触媒に適用しても長期間使用できる触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記の目的を達成するため本発明者らは鋭意検討した結果、マラカイトを含み、ハイドロタルサイトの割合が少ない触媒前駆体から、活性と耐久性に優れる一酸化炭素転換用触媒が得られること、前記触媒前駆体を得るためには、Cu、Zn、Al源の配合比、沈殿条件、乾燥条件を適切に設定すれば達成できる旨の知見を得、本発明を完成させた。

【0006】

すなわち、本発明は、下記

(1) Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>n</sub> [nは自然数] で表わされるマラカイトと (Cu、Zn)<sub>8-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O [xおよびnは自然数] で表わされるハイドロタルサイトを含む触媒前駆体を焼成する一酸化炭素転換用触媒の製造方法であって、該触媒前駆体中のハイドロタルサイトの割合を25質量%以下とすることを特徴とする一酸化炭素転換用触媒の製造方法、

10

20

30

40

50

(2) 前記触媒前駆体が、銅、亜鉛、アルミニウムを含む金属塩水溶液と $\text{CO}_3$ を有する塩基性物質を含む水溶液とを $\text{pH}5 \sim \text{pH}7$ 、 $65$ 以下で共沈させた沈殿物を洗浄・乾燥して得られる触媒前駆体であり、該金属塩水溶液中の金属成分の原子比が $\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Al}) = 0.3 \sim 0.8$ 、 $\text{Al}/(\text{Cu} + \text{Zn}) = 0.2 \sim 0.7$ 、 $\text{Al}/\text{Zn} = 2 \sim 10$ である前記(1)に記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法、

(3) 前記前記乾燥が $60 \sim 200$ の温度で $15 \sim 100$ 時間行なわれる前記(2)に記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法、

(4) 前記触媒前駆体が、前記共沈させた沈殿物を2時間以上熟成させた後に、洗浄・乾燥して得られる物である、前記(2)又は(3)に記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法、

(5) 銅、亜鉛、アルミニウムを含む金属塩水溶液中の金属成分の原子比が $\text{Cu}/(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Al}) = 0.3 \sim 0.7$ 、 $\text{Al}/(\text{Cu} + \text{Zn}) = 0.3 \sim 0.6$ 、 $\text{Al}/\text{Zn} = 2 \sim 8$ である前記(2)～(4)のいずれかに記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法、

(6) 前記焼成の温度が $250 \sim 600$ である前記(1)～(5)のいずれかに記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法、

(7)  $\text{ZnO}$ を含まない前記(1)～(6)のいずれかに記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法、

(8) 触媒表面積が $80 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ である前記(1)～(7)のいずれかに記載の一酸化炭素転換用触媒の製造方法。

【発明の効果】

【0007】

$\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ の特定の組成、特に特定の $\text{Al}/\text{Zn}$ 比で、かつ、特定の $\text{pH}$ 条件で共沈させた沈殿物を特定の乾燥条件で調製した触媒前駆体を焼成して得られる触媒は $\text{CuO}$ と $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ スピネルからなり、たとえば、水性ガスシフト反応における活性、耐久性ともに優れる。たとえば、本発明の製造方法により得られる触媒を燃料電池改質器に水性ガスシフト反応触媒として搭載すると、起動停止を繰り返して使用しても活性の低下が少なく長期間使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例1および比較例2において得られた触媒中に $\text{ZnO}$ が存在しないことを確認するためのXRD回折のチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

前記のように、本発明はマラカイトとハイドロタルサイトを含む触媒前駆体を焼成する一酸化炭素転換用触媒の製造方法であるが、該触媒前駆体は $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ の特定の組成、特に特定の $\text{Al}/\text{Zn}$ 比で、かつ、特定の $\text{pH}$ 条件で共沈させて得られる沈殿物を乾燥させたものである。

共沈法で該触媒前駆体を製造する場合には、 $\text{pH}5 \sim 7$ で共沈させることが重要で、かつ、得られた沈殿物を後で述べるような特定の条件で乾燥させることが重要である。また、本発明においては、触媒前駆体中のハイドロタルサイトの割合が25質量%以下であることが重要である。マラカイトの割合は多ければ多いほどよいが、通常は20～80質量%である。

マラカイトは $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_n$ で表わされ、 $n$ は自然数で、通常は2である。

$\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ を含むハイドロタルサイトは一般式 $(\text{Cu}, \text{Zn})_{8-x}\text{Al}_x(\text{OH})_{16}\text{CO}_2n\text{H}_2\text{O}$ で表わされる。 $x$ および $n$ は自然数であり、通常、 $x$ は2、 $n$ は4である。

ハイドロタルサイト割合が25質量%以下であると、触媒前駆体を焼成して得られた触媒は酸化銅成分と微細な $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ スピネル成分からなり、XRD回折において $\text{ZnO}$ 構造が存在しない。 $\text{ZnO}$ が存在せず、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ スピネル構造を取るためシフト触媒

10

20

30

40

50

の寿命、熱安定性が著しく向上する。

好ましくはハイドロタルサイトの割合が、触媒前駆体中、15質量%以下が好ましい。

#### 【0010】

触媒前駆体中のハイドロタルサイトが25質量%以下である触媒前駆体を得る方法は具体的には、下記が好ましい。

$Cu/(Cu+Zn+Al) = 0.3 \sim 0.8$ 、 $Al/(Cu+Zn) = 0.2 \sim 0.7$ 、 $Al/Zn = 2 \sim 10$ である銅塩、亜鉛塩およびアルミニウム塩を含有する溶液とアルカリ炭酸塩（沈殿剤）を含有する溶液を混合して形成させた沈殿物を洗浄および後で述べる条件で乾燥することによりハイドロタルサイトの割合が25質量%以下の触媒前駆体を得ることができる。好ましくは、 $Cu/(Cu+Zn+Al) = 0.3 \sim 0.7$ 、 $Al/(Cu+Zn) = 0.3 \sim 0.6$ 、 $Al/Zn = 2 \sim 8$ である。

Cuが前記範囲を外れると、触媒活性金属が少なすぎたり、必要以上に多すぎて銅の分散性が悪化したり、反応中の熱で銅が凝集することを抑え難くなって、活性や触媒寿命が低下する恐れがある。

Alが前記範囲を外れると、触媒の耐久性、寿命が低下する恐れがある。又、相対的に亜鉛が多くなり、銅、亜鉛、Alのハイドロタルサイトが増える恐れがある。

Al/Znを2未満で共沈させて得られた沈殿物を乾燥したものは、他の製造条件を満足していても、これを焼成して得られる触媒中には、 $ZnAl_2O_4$ スピネルの生成が少なく、大部分はZnO(zincite)であると考えられ、性能（転化率や耐久性）は極めて低いものとなる（後で述べる比較例5参照）。

#### 【0011】

共沈法で、沈殿物を得るために用いられる銅塩、亜鉛塩の塩種としては、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、クエン酸塩などが挙げられ、このうち硝酸塩（硝酸銅三水和物、硝酸亜鉛六水和物等）が好ましい。アルミニウム塩としては、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、水酸化物、アルミン酸ナトリウム、ブソイドベーマイトなどが挙げられ、硝酸塩（硝酸アルミニウム九水和物等）が好ましい。

本発明の製造方法によって調製される一酸化炭素転換用触媒は、沈殿剤として各種のアルカリ炭酸塩、典型的にはアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩を使用することができるが、特に炭酸ナトリウムを用いると、最終的に得られる触媒の性能が良い点で好ましい。

沈殿物の調製においては、上記銅塩、亜鉛塩およびアルミニウム塩を含有する溶液と炭酸ナトリウムのようなアルカリ炭酸塩を含有する溶液を混合して銅、亜鉛およびアルミニウムを共沈させる場合には、共沈時のpHが5～7になるように行うのが重要である。

#### 【0012】

前記ハイドロタルサイトを沈殿物中から減らすための他の方策としては、共沈時のpHを5～7にするのが好ましく、共沈させる温度を65以下にするのが好ましい。更には、共沈により得られた沈殿物の乾燥条件や、前記沈殿物を洗浄・乾燥させる前に行う熟成時間を最適化することである。

共沈させる温度が65を超えると、触媒前駆体中のハイドロタルサイト量が増えすぎたり、一部酸化亜鉛を含む場合があり、転化率及び/又は耐久性に優れる一酸化炭素転換用触媒を得るのが難しくなる。好ましくは55以下であり、下限は共沈させる溶液が凍結したり、攪拌などに支障がなければ何でも問題ないが、通常は5程度である。

前記のような銅塩、亜鉛塩およびアルミニウム塩溶液とアルカリ炭酸塩含有溶液を同時に滴下し、pHが5～7となるように共沈させた後、沈殿物を熟成させ、水洗、乾燥するとハイドロタルサイトとマラカイトの触媒前駆体を得られる。驚くべきことに乾燥条件によって沈殿で生成したハイドロタルサイトの量が減少し、マラカイトに富んだ触媒前駆体を得られる。

乾燥条件については、後で詳しく述べる。

触媒前駆体中ハイドロタルサイトの割合が25質量%以下になったものが特に好ましい

。触媒前駆体中のハイドロタルサイトの割合はハイドロタルサイトに帰属されるXRDピークをハイドロタルサイトが100質量%生成した場合と比較することで求めることができる。触媒前駆体中のマラカイトの割合はマラカイトに帰属されるXRDピークをマラカイトが100質量%の場合と比較することで求めることができる。又は、マラカイトを多量に含み、かつその量が既知である標準物質のマラカイトに帰属されるXRDピークと比較しても良い。

上記乾燥後の触媒前駆体を後述べる条件で焼成すると本触媒の製造方法の特徴であるZnがZnO(zincite)ではなく、 $ZnAl_2O_4$ スピネル構造のみからなる触媒が得られる。

沈殿物が形成された後、すぐにはろ過および洗浄を行ってもよいし、熟成させた後、ろ過および洗浄を行ってもよい。

#### 【0013】

次に、沈殿物の乾燥条件について述べる。

乾燥条件については、温度60 ~ 200 であることが好ましく、より好ましくは100 ~ 180 であり、乾燥時間の増加とともに生成していたハイドロタルサイトの結晶性が低下するとともにその割合も次第に減少する。乾燥時間は5 ~ 500時間行なうのが好ましく、より好ましくは15 ~ 100時間程度である。乾燥温度が低いほど長時間乾燥する必要がある。後述する熟成条件を満たす場合は、乾燥時間をより短くできる。

乾燥を空気流中に行なうなどして乾燥速度が速い場合にはより長時間乾燥を行なう必要がある。逆に湿潤した沈殿物を送風なしの条件下、乾燥機中で乾燥すると、15時間程度でハイドロタルサイトが少なくなり、マラカイトに富んだ触媒前駆体を得られる。また、この送風なし乾燥のほうがマラカイトの割合が多くなり、好ましい。送風する場合は、乾燥時間を20時間以上とすることが好ましい。

本発明において、「送風なし」というのは、具体的には、乾燥機内に風を送り込むことはしないという意味である。風を送り込めないタイプの乾燥機内での乾燥であっても、特に乾燥の初期は対流が発生するため、乾燥機内の風速(気流速度)がゼロという状態に限定されるものではない。

送風する場合でも、乾燥機内の風速は0.5m/秒以下、特に0.2m/秒以下が好ましく、乾燥機内の一方から送風して他方から排気するのが好ましい。送風ありで、かつ、短時間という条件で乾燥するとハイドロタルサイトは結晶性の高いものとなり、その割合も増加するので好ましくない。

次に、沈殿物の熟成条件について述べる。

前述のとおり適切なpH範囲と沈殿温度を満たして得られる沈殿物を2時間以上、好ましくは3 ~ 50時間、特に好ましくは4 ~ 8時間熟成させると、沈殿物中のハイドロタルサイト量が少なくなり、洗浄後の乾燥時間を短くしても、得られる触媒前駆体は、ハイドロタルサイトが少なく、マラカイトが多いものが得られる。熟成時間が2時間未満の場合は沈殿物中のハイドロタルサイト量が多くなるため、洗浄後の乾燥時間を長く、より好ましくは更に送風無しの長時間の乾燥を行う必要がある。

#### 【0014】

上記の熟成工程及び/又は乾燥工程を経て、マラカイトの割合が多く、ハイドロタルサイト量が少なくなるように調製された触媒前駆体を得られ、これを焼成することで、活性が高く、耐久性に優れた一酸化炭素転換用触媒が得られる。好ましくは下記のような条件で焼成すると、 $ZnAl_2O_4$ スピネルに富み、ZnOを含まない優れた一酸化炭素転換用触媒が得られる。ここで、ZnOを含まないとは、後述するXRDの測定条件下でZnOのピークが見られないことを意味する。XRDピークが確認できない程度ZnOが含まれていても本発明の一酸化炭素転換用触媒として問題無い。

焼成を250 ~ 600、好ましくは300 ~ 550で行なうと $ZnAl_2O_4$ スピネルの結晶子径が50以下である触媒が得られる。250以下では $ZnAl_2O_4$ スピネルが生成し難く、600以上では $ZnAl_2O_4$ スピネルの結晶が大きくなるとともに $CuAl_2O_4$ スピネルが結晶化し触媒の活性が低下する恐れがある。結晶性の高いハイドロ

10

20

30

40

50

タルサイトは300～550 で焼成すると一部ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルが生成するもののZnOが生成する。

【0015】

上記のように焼成することにより得られた触媒中のZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等の定量は以下の方法で行なうことができる。

触媒中のZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CuO、ZnO、前駆体中のハイドロタルサイト、マラカイトの定量はXRDによりそれぞれのピーク強度を測定して求める。

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はd = 2.44 ± 0.2、d = 2.86 ± 0.2、d = 1.43 ± 0.1、d = 1.56 ± 0.1 にX線回折ピークを有する。

CuOはd = 2.32 ± 0.2、d = 2.52 ± 0.2、d = 1.87 ± 0、d = 1.51 ± 0.1 にX線回折ピークを有する。

ZnOはd = 2.48 ± 0.2、d = 2.81 ± 0.2、d = 2.60 ± 0.2、d = 1.62 ± 0.1 にX線回折ピークを有する。

ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のd = 2.44 ± 0.2、d = 2.86 ± 0.2 およびZnOのd = 2.48 ± 0.2、d = 2.81 ± 0.2、d = 2.60 ± 0.2 回折ピークはCuOの回折ピークと重なるので、触媒を200～300 で還元した状態でXRD回折測定を行なうとピークが明瞭に測定できる。

本発明の製造方法で調製された触媒は、本測定条件下でZnOのピークを示さず、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のみのピークを示す。なお、前駆体中のハイドロタルサイトやマラカイトのピークは下記の通りである。

ハイドロタルサイトはd = 7.60、3.80、2.57、2.29、1.94、1.53、1.50 にX線回折ピークを有する。

マラカイトはd = 2.86、3.69、5.05、5.99、2.78、2.52、2.48、1.59、3.67、2.42 にX線回折ピークを有する。

【0016】

上記のように、沈殿物を乾燥して、ハイドロタルサイトの割合が25質量%以下である触媒前駆体を焼成して得られた触媒は酸化銅成分と微細なZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル成分からなり、XRD回折においてZnO構造が確認できないぐらいにZnOが減少する。本発明の製造方法で得られる触媒は比較的大きい比表面積をもち、通常60～200 m<sup>2</sup>/g、好ましくは80～150 m<sup>2</sup>/gを有する。組成比は通常、酸化銅成分が30～90質量%、好ましくは40～80質量%、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル成分は10～70質量%、好ましくは20～60質量%であり（酸化銅成分とZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル成分の総和を100質量%）、酸化銅の結晶子径は通常150 以下、好ましくは120 以下、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル成分の結晶子径は通常40 以下となり、一酸化炭素転換反応に用いると触媒活性に優れる。

本発明の製造方法で調製された触媒は耐熱、耐水熱性に優れ、水蒸気存在下の耐久処理においても、活性の低下が少ない。特にCOシフト触媒として燃料電池用改質器に搭載すると、起動停止を繰り返して使用しても活性の低下が少なく長期間使用できる。

本触媒は耐熱性にも優れており、500 までの高温においても使用することができるので、高温シフト触媒を兼ねることができる。

一方、ZnO(zincite)を含有する触媒は耐久処理においてZnO成分が凝集しやすく、それに伴い、Cu成分も凝集し、活性劣化が大きい。

【実施例】

【0017】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、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 1

< 触媒の調製 >

硝酸銅三水和物 56.7 g、硝酸亜鉛六水和物 22.4 g、硝酸アルミニウム九水和物

10

20

30

40

50

66.0 g を水に溶解し、540 cc の金属硝酸塩溶液 (A 液) を調製した。A 液中の組成は原子比で  $Cu / (Cu + Zn + Al) = 0.48$ 、 $Al / (Cu + Zn) = 0.36$ 、 $Al / Zn = 2.34$  であった。炭酸ナトリウム 66.7 g を水に溶解し、600 cc の炭酸ナトリウム溶液 (B 液) を調製した。

A 液と B 液を 120 ml の 50 の水の入った容器に同時に滴下した。滴下中、沈殿物を攪拌しながら 50 に維持し、pH を 6.0 になるように B 液の滴下速度を調節した。得られた沈殿物を 3 時間、50 を維持しながら攪拌し、3 時間熟成を行なった。熟成終了後、濾過し、十分水洗を行った。取り出した沈殿物を 120 で 24 時間乾燥機 (送風機能なし) で乾燥させた後、350 で 3 時間焼成し、触媒とした。触媒を圧縮成型および粉碎し、0.5 mm ~ 1 mm に整粒した。

乾燥後の沈殿物中のハイドロタルサイトの割合は 15 質量% であった。また、XRD 回折により、得られた触媒は ZnO を含まないことが確認された。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルの結晶子径は 35 であった。触媒前駆体および触媒の物性、CO 転化率を表 1 に示す。

#### 【0018】

< 触媒の活性評価 >

触媒 0.1667 g を内径 8 mm の反応管に充填した。反応管内で触媒を H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 20/80%、の気流中で、230 で 1 時間還元処理を行なった後、W/F = 2.0 g・分/モルの条件で H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 50/10/10/30 容積% のガスを導入し、220 で CO 転換反応を実施した。得られたガスをサンプリングしてガスクロマトグラフィーにてその濃度を測定した。この結果をもとに、CO 転化率を下記式により求めた。

$$CO \text{ 転化率} (\%) = [(A - B) / A] \times 100$$

上記式において、A は反応器入口側の CO 量 [変性前の CO 濃度 (容積%) × 変性前のガス量 (cc/分)]、B は反応器出口側の CO 量 [変性後の CO 濃度 (容積%) × 変性後のガス量 (cc/分)] である。触媒の物性、CO 転化率を表 1 に示す。尚、前駆体中の HT 量と MA 量の総和が 100 になっていないのは、一部他の成分も含まれるためである。

#### 【0019】

##### 実施例 2

乾燥時間を 18 時間としたこと以外は実施例 1 と同様にして触媒を調製し、CO 転換反応を実施して CO 転化率を測定した。

乾燥後の沈殿物中のハイドロタルサイトの割合は 20 質量% であった。また、XRD 回折により、得られた触媒は ZnO を含まないことが確認された。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルの結晶子径は 39 であった。触媒前駆体および触媒の物性、CO 転化率を表 1 に示す。

#### 【0020】

##### 実施例 3

乾燥時間を 30 時間としたこと以外は実施例 1 と同様にして触媒を調製し、CO 転換反応を実施して CO 転化率を測定した。

乾燥後の沈殿物中のハイドロタルサイトの割合は 7 質量% であった。また、XRD 回折により、得られた触媒は ZnO を含まないことが確認された。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルの結晶子径は 36 であった。触媒前駆体および触媒の物性、CO 転化率を表 1 に示す。

#### 【0021】

##### 実施例 4

乾燥時間を 36 時間としたこと以外は実施例 1 と同様にして触媒を調製し、CO 転換反応を実施して CO 転化率を測定した。

乾燥後の沈殿物中のハイドロタルサイトの割合は 5 質量% であった。また、XRD 回折により、得られた触媒は ZnO を含まないことが確認された。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルの結晶子径は 31 であった。触媒前駆体および触媒の物性、CO 転化率を表 1 に示す。

#### 【0022】

##### 比較例 1

乾燥時間を 5 時間としたこと以外は実施例 1 と同様にして比較用触媒を調製し、CO 転

10

20

30

40

50



換反応を実施してCO転化率を測定した。乾燥時間が短い5時間ではハイドロタルサイトの生成割合が40%と多く、CO転化率も低かった。

乾燥後の沈殿物中のハイドロタルサイトの割合は40質量%であった。また、XRD回折により、得られた触媒はZnOを含むことが確認された。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルは含まれなかった。比較用触媒前駆体および比較用触媒の物性、CO転化率を表1に示す。

【0023】

実施例5

濾過、洗浄した沈殿物を十分水切りを行わずに乾燥機に入れて乾燥をおこなったこと以外は実施例1と同様にして触媒を調製し、CO転換反応を実施してCO転化率を測定した。

乾燥後の沈殿物中のハイドロタルサイトの割合は4質量%であった。また、XRD回折により、得られた触媒はZnOを含まないことが確認された。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルの結晶子径は39 nmであった。触媒前駆体および触媒の物性、CO転化率を表1に示す。

【0024】

比較例2

送風機能のある乾燥機を用いたこと以外は実施例1と同様にして比較用触媒を調製し、CO転換反応を実施してCO転化率を測定した。乾燥後の沈殿物中のハイドロタルサイトの割合は40質量%であった。また、XRD回折により、得られた触媒はZnOを含むことが確認された。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルは含まれなかった。

送風機能のある乾燥機で20時間の乾燥ではハイドロタルサイトの生成割合が40%と多く、CO転化率も低かった。比較用触媒前駆体および比較用触媒の物性、CO転化率を表1に示す。

【0025】

実施例6

比較例2と同じ送風機能のある乾燥機を用い、乾燥時間を72時間としたこと以外は実施例1と同様にして触媒を調製し、CO転換反応を実施してCO転化率を測定した。

乾燥後の沈殿物中のハイドロタルサイトの割合は3質量%であった。また、XRD回折により、得られた触媒はZnOを含まないことが確認された。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルの結晶子径は45 nmであった。触媒前駆体および触媒の物性、CO転化率を表1に示す。

送風機能のある乾燥機でも72時間という長時間乾燥を続けるとハイドロタルサイトの生成割合が3%と少なくなり、CO転化率も向上した。

【0026】

比較例3

pHを4.5に調節したこと以外は実施例1と同様にして比較用触媒を調製し、CO転換反応を実施してCO転化率を測定した。

共沈時のpHが低いために乾燥後の沈殿物(触媒前駆体)中にZnAl(OH)<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>が生成し、マラカイトおよびハイドロタルサイトは生成しなかった。また、XRD回折により、得られた触媒のCuO結晶子系は非常に大きく678 nmであった。ZnOは含まれなかった。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルの結晶子径は32 nmであった。比較用触媒前駆体および比較用触媒の物性、CO転化率を表1に示す。

【0027】

比較例4

pHを8.0に調節したこと以外は実施例1と同様にして比較用触媒を調製し、CO転換反応を実施してCO転化率を測定した。

乾燥後の沈殿物中のハイドロタルサイトの割合は55質量%であった。また、XRD回折により、得られた触媒はZnOを含まなかった。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルの結晶子径は26 nmであった。比較用触媒前駆体および比較用触媒の物性、CO転化率を表1に示す。

【0028】

比較例5

各金属硝酸塩の量を変え、原子比でCu/(Cu+Zn+Al)=0.30、Al/(Cu+

10

20

30

40

50

$Zn) = 0.33$ 、 $Al/Zn = 0.98$ としたこと以外は実施例1と同様に調製して比較用触媒を調製し、CO転換反応を実施してCO転化率を測定した。

乾燥後の沈殿物中のヒドロタルサイトの割合は100質量%であった。また、XRD回折により、得られた触媒はZnOを含むことが確認された。ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネルは含まれなかった。比較用触媒前駆体および比較用触媒の物性、CO転化率を表1に示す。

【0029】

比較例6

A液とB液を120mlの50 の水の入った容器に同時に滴下する際に、滴下中、沈殿物を攪拌しながら70 に維持した以外は、実施例1と同様にして比較用触媒を調製し、CO転換反応を実施してCO転化率を測定した。

比較用触媒前駆体および比較用触媒の物性、CO転化率を表1に示す。

【0030】

比較例7

A液とB液を120mlの50 の水の入った容器に同時に滴下する際に、滴下中、沈殿物を攪拌しながら80 に維持した以外は、実施例1と同様にして比較用触媒を調製し、CO転換反応を実施してCO転化率を測定した。

比較用触媒前駆体および比較用触媒の物性、CO転化率を表1に示す。

【0031】

< XRDによるCuO、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の測定 >

実施例1および比較例1の触媒について、XRD測定した結果を図1及び表1に示す(他の実施例、比較例についての図は省略)。例えば、実施例1(図1における下部の曲線)ではZnOピークが存在せず、 $d = 2.44$  ( $2\theta = 36.8^\circ$ )、 $d = 2.86$  ( $2\theta = 31.2^\circ$ )にZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ピークが存在するのに対して、比較例2(図1における上部の曲線)ではZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>ピークも僅かに存在し、それ以外に、 $d = 2.48$  ( $2\theta = 36.3^\circ$ )、 $d = 2.82$  ( $2\theta = 31.8^\circ$ )、 $d = 2.60$  ( $2\theta = 34.4^\circ$ )にZnOのピークが存在することが分かる。

XRD測定はリガク社製のX線回折装置を用いて行なった。試料をガラス製試料セルに充填し、X線源としてCu-K ( $1.5406$ 、グラフィートモノクロメーターにより単色化)を使用し、 $2\theta$  - 反射法により測定した。CuO、ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、ZnOの結晶子径はシェラー式から算出した。

【0032】

10

20

30

【表 1】

表 1

	Cu/(Cu+Zn+Al)	Al/(Cu+Zn)	Al/Zn	ZnO	沈殿温度 (°C)	共沈時 pH	乾燥時間 (時間)	乾燥炉送風	触媒表面積 (m <sup>2</sup> /g)	220°Cにおける転化率 (モル%)	触媒前駆体中の各成分の割合 (質量%)	結晶サイズ(A)		
												CuO	ZnO	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
実施例1	0.48	0.36	2.3	存在せず	50	6	24	なし	101	33.3	HT(15)、MA(60)	74	-	35
実施例2	0.48	0.36	2.3	存在せず	50	6	18	なし	97	31.8	HT(20)、MA(55)	72	-	39
実施例3	0.48	0.36	2.3	存在せず	50	6	30	なし	105	34.4	HT(7)、MA(70)	72	-	36
実施例4	0.48	0.36	2.3	存在せず	50	6	36	なし	108	32.5	HT(5)、MA(70)	83	-	31
比較例1	0.48	0.36	2.3	存在	50	6	5	なし	78	20.1	HT(40)、MA(25)	66	70	-
実施例5	0.48	0.36	2.3	存在せず	50	6	24	なし	135	35.3	HT(4)、MA(70)	78	-	39
比較例2	0.48	0.36	2.3	存在	50	6	24	あり	60	18.1	HT(40)、MA(5)	96	43	-
実施例6	0.48	0.36	2.3	存在せず	50	6	72	あり	146	38.3	HT(3)、MA(75)	68	-	45
比較例3	0.48	0.36	2.3	存在せず	50	4.5	24	なし	112	18.5	ZnAl(OH) <sub>6</sub> NO <sub>3</sub>	678	-	32
比較例4	0.48	0.36	2.3	存在せず	50	8	24	なし	53	19.9	HT(55)、MA(10)	66	-	26
比較例5	0.30	0.33	0.98	存在	50	6	24	なし	48	9.0	HT(100)、MA(0)	-	29	-
比較例6	0.48	0.36	2.3	存在	70	6	24	なし	92	23.6	HT(35)、MA(30)	75	85	28
比較例7	0.48	0.36	2.3	存在	80	6	24	なし	111	16.5	HT(40)、MA(20)	77	93	27

HT: ハイドロタルサイト  
MA: マラカイト

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明の製造方法により調製された上記の触媒を用いて150～300 においてシフト反応により一酸化炭素を含む水素含有ガス中の一酸化炭素を水素に転換させることができ

10

20

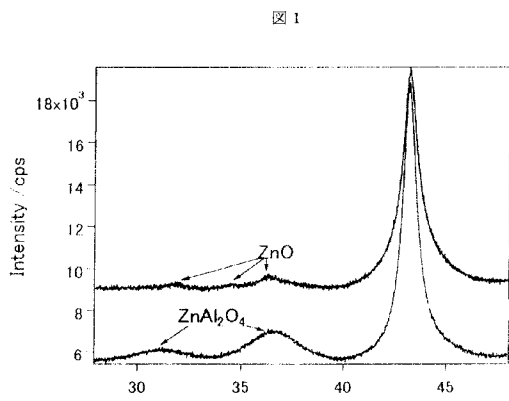
30

40

50

る。得られた水素リッチのガスは、たとえば、燃料電池システムの燃料として好適に使用することができる。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 高津 幸三  
千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
- (72)発明者 梅木 孝  
千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
- (72)発明者 仲井 敏  
千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
- (72)発明者 五十嵐 哲  
東京都新宿区西新宿一丁目 2 4 番地 2 工学院大学内
- (72)発明者 杉田 則夫  
東京都新宿区西新宿一丁目 2 4 番地 2 工学院大学内

Fターム(参考) 4G140 CA02 CA03  
4G169 AA02 BB04A BB04B BC16A BC16B BC31A BC31B BC35A BC35B CC26  
EB18Y EC02X EC02Y EC03X EC03Y EC24 EC25 FB09 FB30 FB70  
5H027 BA01 BA17