

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6684669号  
(P6684669)

(45) 発行日 令和2年4月22日(2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年4月1日(2020.4.1)

(51) Int. Cl.			F I		
<b>B O 1 J</b>	<b>23/63</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	23/63	M
<b>B O 1 J</b>	<b>23/83</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J	23/83	M
<b>C O 1 B</b>	<b>3/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 1 B	3/04	B

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2016-131923 (P2016-131923)	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成28年7月1日(2016.7.1)		株式会社日本触媒
(65) 公開番号	特開2018-1096 (P2018-1096A)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成30年1月11日(2018.1.11)	(74) 代理人	110002837
審査請求日	平成31年4月5日(2019.4.5)		特許業務法人アスフィ国際特許事務所
(出願人による申告)平成27年度、国立研究開発法人		(74) 代理人	100075409
科学技術振興機構、戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願			弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100129757
			弁理士 植木 久彦
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(74) 代理人	100149021
			弁理士 柴田 有佳理

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニア分解用触媒およびこの触媒を用いた水素含有ガスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アンモニア含有ガス中のアンモニアを分解して水素含有ガスを製造する反応に用いられる触媒であって、

前記触媒は触媒活性成分と耐熱性酸化物を含有し、

前記触媒活性成分として、長周期型周期表の8族～10族に属する少なくとも1種の金属元素を含み、

前記耐熱性酸化物がアルミナと、希土類元素の酸化物とジルコニアとの複合酸化物を含み、

前記耐熱性酸化物中の前記アルミナの含有量が5質量%以上、40質量%以下(酸化物換算)であり、かつ、前記希土類元素の酸化物の含有量が20質量%以上、41.0質量%以下(酸化物換算)であることを特徴とするアンモニア分解用触媒。

【請求項2】

前記長周期型周期表の8族～10族に属する金属元素が、ロジウム、ルテニウム、コバルトよりなる群から選択される少なくとも1種の元素である請求項1記載のアンモニア分解用触媒。

【請求項3】

前期希土類元素の酸化物が、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジムよりなる群から選択される少なくとも1種の元素である請求項1または2記載のアンモニア分解用触媒。

**【請求項 4】**

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の触媒を用いて、アンモニア含有ガス中のアンモニアを分解し、水素含有ガスを製造することを特徴とする水素含有ガスの製造方法。

**【請求項 5】**

前記アンモニア含有ガスが、さらに酸素を含有する請求項 4 記載の水素含有ガスの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、アンモニア含有ガス中のアンモニアを分解して水素含有ガスを製造するための触媒およびこの触媒を用いた水素含有ガスを製造する方法に関するものである。 10

**【背景技術】****【0002】**

アンモニア含有ガス中のアンモニアを分解して、水素含有ガスを生成させ、当該水素含有ガスを燃料電池などの燃料ガスとして用いることが検討されている。これらのアンモニア分解に用いられる触媒としては、例えば、特許文献 1 に、セリアとアルミナとを含有する複合酸化物からなる担体に、長周期型周期表の 8 族 ~ 10 族に属する金属元素を有するアンモニア分解触媒が開示されている。また、特許文献 2 には、触媒活性金属が 8 族の金属、錫、銅、銀、マンガン、クロムおよびバナジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を酸化還元可能な金属酸化物からなる担体に担持されたアンモニア酸化・分解触媒が開示されている。 20

**【0003】**

本発明者らも、アンモニア含有ガス中のアンモニアを分解して、水素含有ガスを製造するアンモニア分解触媒として、セリアとジルコニアとを含有する複合酸化物と触媒活性成分としてコバルトを含む触媒を特許文献 3 に開示している。

**【0004】**

しかし、従来提案されてきた触媒では、アンモニア分解率が十分でなく、製造される水素含有ガス中に含まれる残存アンモニア濃度が高いため、例えば、燃料電池の燃料ガスに使用する場合、燃料電池が被毒するなどの問題があり改善の余地があった。また、触媒の耐久性についても検討する必要がある。 30

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2010 - 207783 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 269239 号公報

【特許文献 3】特開 2012 - 11373 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、アンモニア含有ガス中のアンモニアを高転化率で分解して水素含有ガスを得ることができ、耐久性にも優れたアンモニア分解用触媒を提供することを課題として掲げた。 40

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

前記課題を解決するための本発明のアンモニア分解用触媒は、アンモニア含有ガス中のアンモニアを分解して水素含有ガスを製造する反応に用いられる触媒であって、前記触媒は触媒活性成分と耐熱性酸化物を含有し、前記触媒活性成分として、長周期型周期表の 8 族 ~ 10 族に属する少なくとも 1 種の金属元素を含み、前記耐熱性酸化物がアルミナと、希土類元素の酸化物とジルコニアとの複合酸化物を含み、前記耐熱性酸化物中の前記アルミナの含有量が 5 質量 % 以上、40 質量 % 以下（酸化物換算）であり、かつ、前記希土類 50

元素の酸化物の含有量が20質量%以上、49質量%以下(酸化物換算)の触媒である。

【0008】

前記アンモニア分解用触媒において、前記長周期型周期表の8族~10族に属する金属元素は、ロジウム、ルテニウム、コバルトよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であることが好ましい。

【0009】

また前記アンモニア分解用触媒において、前記希土類元素の酸化物が、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジウムよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であることが好ましい。

【0010】

また、本発明には、前記の本発明の触媒を用いて、アンモニア含有ガス中のアンモニアを分解し、水素含有ガスを製造する水素含有ガスの製造方法も含まれる。この場合において、前記アンモニア含有ガスが、さらに酸素を含有することが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、アンモニア含有ガス中のアンモニアを高転化率で分解して水素含有ガスを得ることができ、長期耐久性にも優れたアンモニア分解用触媒を提供することができるようになった。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のアンモニア分解用触媒は、触媒活性成分と耐熱性酸化物を含有する。本発明の耐熱性酸化物は、アルミナと、希土類元素の酸化物とジルコニアとの複合酸化物を含む。当該耐熱性酸化物は触媒活性成分の担体として働き、触媒活性成分の分散性向上や触媒の機械的強度の向上に寄与する。当該耐熱性酸化物としてアルミナを含むことにより、アンモニア分解用触媒の耐久性が向上する効果があり、また、希土類元素の酸化物を含むことにより、アンモニア分解用触媒のアンモニア分解活性が向上する効果があり、さらに、ジルコニアは希土類元素の酸化物と固溶体を形成することによりアンモニア分解用触媒の耐久性が向上する効果がある。

【0013】

本発明のアンモニア分解用触媒は、触媒活性成分として、長周期型周期表の8族~10族に属する少なくとも1種の金属元素を含んでいる。前記金属元素としては、例えば、鉄、ルテニウム、オスミニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金が挙げられる。前記金属元素の中でもルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケルが好ましく、ロジウム、ルテニウム、コバルトがより好ましく、特にコバルト、ロジウムが好ましい。

【0014】

触媒中の前記触媒活性成分の含有量は、0.1質量%以上、80質量%以下(金属換算)であることが好ましい。当該含有量が0.1質量%未満ではアンモニア分解速度が不十分となり、効率的なアンモニア分解および水素含有ガスの製造ができないおそれがある。当該含有量が80質量%を超える場合は、触媒の耐熱性が低くなり、アンモニア分解活性の耐久性が低くなるおそれがある。当該含有量は、より好ましくは0.2質量%以上、70質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以上、60質量%以下である。

【0015】

本発明のアンモニア分解用触媒は、触媒活性成分として、長周期型周期表の8族~10族に属する少なくとも1種の金属元素以外のその他の元素を含んでもよく、例えば、クロム、マンガンなどが挙げられる。当該その他の元素の含有量は、本発明の効果を妨げない範囲であれば任意に設定できる。

【0016】

本発明のアンモニア分解用触媒は、前記耐熱性酸化物中、前記アルミナの含有量が5質量%以上、40質量%以下(酸化物換算)である。当該含有量が5質量%未満では、アン

10

20

30

40

50

モニア分解用触媒の耐熱性が低くなり、アンモニア分解活性の耐久性が低くなるおそれがあり、当該含有量が40質量%を超えると、アンモニア分解用触媒のアンモニア分解活性が低くなるおそれがある。当該含有量は、より好ましくは10質量%以上、35質量%以下、さらに好ましくは15質量%以上、30質量%以下である。

【0017】

本発明のアンモニア分解用触媒は、前記耐熱性酸化物中、前記希土類元素の酸化物の含有量が20質量%以上、49質量%以下(酸化物換算)である。当該含有量が20質量%未満では、アンモニア分解用触媒のアンモニア分解活性が低くなるおそれがあり、当該含有量が49質量%を超えると、アンモニア分解用触媒の耐熱性が低くなり、アンモニア分解活性の耐久性が低くなるおそれがある。当該含有量は、より好ましくは25質量%以上、45質量%以下、さらに好ましくは30質量%以上、40質量%以下である。

10

【0018】

本発明における前記希土類元素の酸化物としては、例えば、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジム、酸化ネオジム、酸化サマリウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化イッテルビウム等が挙げられる。前記希土類元素の中でも酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジムが好ましく、特に酸化セリウム、酸化プラセオジムがさらに好ましい。

【0019】

本発明のアンモニア分解用触媒中の耐熱性酸化物の含有量の範囲は、20質量%以上、99.9質量%以下(酸化物換算)であることが好ましい。当該含有量が20質量%未満では、アンモニア分解用触媒の耐熱性が低くなり、アンモニア分解活性の耐久性が低くなるおそれがあり、当該含有量が99.9質量%を超えると、アンモニア分解用触媒のアンモニア分解活性が低くなるおそれがある。当該含有量は、より好ましくは30質量%以上、99.8質量%以下、さらに好ましくは40質量%以上、99.5質量%以下である。

20

【0020】

なお、本発明における複合酸化物としては、アルミナ、希土類元素の酸化物、ジルコニアの少なくとも2つ以上が固溶体を形成している場合、前記酸化物の粒子がナノメートルレベルで分散している場合等があり、好ましいのは、アルミナがナノメートルレベルで分散しており、希土類元素とジルコニアが固溶体を形成して複合酸化物となっている形態である。

30

【0021】

本発明のアンモニア分解用触媒は、耐熱性酸化物としてアルミナ、希土類元素の酸化物、ジルコニア以外のその他の耐熱性酸化物を含んでもよく、例えば、シリカ、酸化チタンなどが挙げられる。当該その他の耐熱性酸化物の含有量は、本発明の効果を妨げない範囲であれば任意に設定できる。

【0022】

本発明のアンモニア分解用触媒は、触媒活性成分と耐熱性酸化物以外のその他の成分として、アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物を含んでもよく、例えば、水酸化セシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。当該その他の成分の含有量は、本発明の効果を妨げない範囲であれば任意に設定できる。

40

【0023】

本発明に用いられる複合酸化物は、例えば、以下の方法により製造することができる。アルミニウム化合物、希土類元素化合物およびジルコニウム化合物が溶解した水溶液からアルミナ前駆体、希土類元素の酸化物の前駆体およびジルコニア前駆体を沈殿物として析出させる方法、あるいは、アルミナ前駆体、希土類元素の酸化物の前駆体とジルコニア前駆体を沈殿物として同時に析出させる方法などが挙げられる。

【0024】

アルミニウム化合物、希土類元素化合物およびジルコニウム化合物としては、一般には硫酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩などの塩が用いられる。また、塩を溶解する溶媒としては水やアルコール類が挙げられる。

50

## 【0025】

前記前駆体の沈殿物は、前記水溶液にアルカリ性溶液を添加して溶液のpHを調節することによって析出させることができる。前記アルカリ性溶液としては、アンモニア水や、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどが溶解した水溶液またはアルコール溶液が挙げられる。前記前駆体の沈殿物の析出反応を促進させるため、アルカリ性溶液のpHは9以上であることが好ましい。

## 【0026】

前記前駆体の沈殿物を、焼成することにより複合酸化物が得られる。当該沈殿物の焼成は空気雰囲気下で行うことができる。焼成温度としては300以上、800以下が好ましい。焼成温度が300未満では、得られる複合酸化物が担体としての安定性に欠けるおそれがあり、800を超えると複合酸化物の比表面積が低下するおそれがある。

10

## 【0027】

本発明のアンモニア分解用触媒は、顆粒状、ペレット状、ハニカム状等の形状に成形して製造することができる。必要により成形助剤として澱粉等の有機バインダー、シリカゾルやアルミナゾル等の無機バインダーやガラス繊維等のセラミック繊維を添加することができる。成形助剤は触媒組成物の15質量%以下、好ましくは10質量%以下で添加することが好ましい。

## 【0028】

また、本発明のアンモニア分解用触媒は、触媒活性成分を耐熱性酸化物に担持することにより製造することもできる。例えば、触媒活性成分の元素の化合物を所定の濃度で含有する溶液に前記耐熱性酸化物を含む担体を浸漬して所定量の触媒活性成分の元素を含む溶液を前記担体に含浸させ、これを焼成することにより得られる。このとき、前記耐熱性酸化物を含む担体は粉末状で使用してもよいし、顆粒状、ペレット状、ハニカム状等の形状に成形して使用してもよいし、予め、コーティングなどにより前記耐熱性酸化物を含む担体をコーゼライトハニカム基材などの基材に固定化して使用してもよい。また、前記複合酸化物を製造する際に、アルミニウム化合物、希土類元素化合物およびジルコニウム化合物が溶解した水溶液に触媒活性成分の元素の化合物を溶解させて、アルミナ前駆体、希土類元素の酸化物の前駆体とジルコニア前駆体の沈殿と同時に、触媒活性成分の元素の金属前駆体を沈殿物として析出させ、これを焼成することにより得ることもできる。

20

## 【0029】

前記担持方法における焼成は空気雰囲気下で実施することができ、焼成温度としては300~600が好ましい。焼成温度が300未満では、前記触媒活性成分の元素の化合物が十分に熱分解せず、アンモニア分解活性が低くなるおそれがあり、600を超えると担持させた金属元素が粒成長してアンモニア分解活性が低下するおそれがある。

30

## 【0030】

本発明には、本発明の触媒を用いた水素含有ガスの製造方法も含まれる。原料として用いるアンモニア含有ガスは、アンモニア単独あるいは、アンモニアと他のガスとの混合ガスが挙げられる。前記他のガスとしては、酸素あるいは空気が好ましい。アンモニア分解反応は吸熱反応であるが、アンモニア含有ガス中に酸素が共存することにより、アンモニアあるいは水素の燃焼反応が併発する。これらの燃焼反応が吸熱反応の熱エネルギーを補うことで、外部からのエネルギー供給が不要になったり、反応進行が安定したりするため、アンモニア含有ガスは酸素あるいは空気を含むことが好ましいのである。

40

## 【0031】

前記アンモニア含有ガス中のアンモニアと酸素の配合比としては、アンモニア1モルに対して酸素の配合範囲が0.05~0.35モルであることが好ましい。当該酸素の配合範囲が0.05モル未満では前記の熱エネルギー供給が不十分となるおそれがあり、0.35モルを超えると燃焼するアンモニアや水素が多くなるため、製造される水素含有ガス中の水素の濃度が低くなる恐れがある。酸素の配合範囲は好ましくは0.1~0.25モルである。また、アンモニア含有ガスには、アンモニアと酸素あるいは空気以外に、例えば窒素、希ガス、二酸化炭素など本発明に係る反応に不活性なガスを含むものでもよい。

50

当該不活性なガスの配合量は、本発明の効果を妨げない範囲であれば任意に設定できる。

【0032】

本発明においてアンモニア含有ガス中のアンモニアを分解して水素含有ガスを製造する反応の反応温度の範囲は400～900が好ましく、より好ましくは500～800である。なお、反応温度とはアンモニア含有ガスが流通する触媒層の温度である。

【実施例】

【0033】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0034】

(触媒調製)

(実施例1)

純水564gにジルコニアゾル( $ZrO_2$ 換算25質量%濃度)7.65g、硝酸アルミニウム九水和物7.68g、硝酸セリウム六水和物5.18gを溶解して、金属硝酸塩水溶液を調製した。別途、純水268gに水酸化カリウム23.3gを溶解して、水酸化カリウム水溶液を調製した。得られた水酸化カリウム水溶液を攪拌しながら、前記金属硝酸塩水溶液を滴下し、懸濁液を得た。得られた懸濁液を吸引ろ過して、さらに水洗を行い、沈殿物を得た。得られた沈殿物を120の乾燥機で一晩乾燥させた後、空気雰囲気下、500で3時間焼成して、アルミナ、セリア、ジルコニアからなる複合酸化物(A)を得た。

【0035】

前記複合酸化物(A)100g、純水100g、炭酸セシウム5.0gおよびコロイダルシリカゾル10gを混合し、ボールミル湿式粉碎してスラリーを得た。1平方インチ当たり600セルを有する六角セルコーゼライトハニカム基材に、得られたスラリーをウォッシュコート法によってコートし120で乾燥させた。得られた乾燥後のハニカム成型体を500で1時間焼成を行うことによって、複合酸化物(A)をコートしたハニカム基材を得た。得られた当該ハニカム基材の複合酸化物(A)のコート量はハニカム基材1L当たり300gであった。

【0036】

次いで、前記のコートハニカム基材に所定濃度の硝酸ロジウム水溶液を含浸させた後、500で3時間焼成して触媒活性成分としてロジウムがハニカム基材1L当たり金属換算で5.0g担持された本発明の触媒(1)を調製した。

【0037】

(実施例2)

純水653gにジルコニアゾル( $ZrO_2$ 換算25質量%濃度)6.9g、硝酸アルミニウム九水和物4.67g、硝酸セリウム六水和物3.9gを溶解して、金属硝酸塩水溶液を調製した。別途、純水183gに水酸化カリウム27.3gを溶解して、水酸化カリウム水溶液を調製した。以降は、実施例1と同様にして、アルミナ、セリア、ジルコニアからなる複合酸化物(B)を得た。さらに、実施例1と同様にして、コートハニカム基材を得て、実施例1と同様にしてロジウムが担持された触媒(2)を調製した。

【0038】

(実施例3)

純水607gにジルコニアゾル( $ZrO_2$ 換算25質量%濃度)9.27g、硝酸アルミニウム九水和物4.15g、硝酸セリウム六水和物6.09gを溶解して、金属硝酸塩水溶液を調製した。別途、純水181gに水酸化カリウム27.0gを溶解して、水酸化カリウム水溶液を調製した。以降は、実施例1と同様にして、アルミナ、セリア、ジルコニアからなる複合酸化物(C)を得た。さらに、実施例1と同様にして、コートハニカム基材を得て、実施例1と同様にしてロジウムが担持された触媒(3)を調製した。

【0039】

(実施例4)

10

20

30

40

50

純水 653 g に硝酸コバルト六水和物 22.1 g、硝酸アルミニウム九水和物 4.67 g、硝酸セリウム六水和物 3.9 g およびジルコニアゾル ( $ZrO_2$  換算 25 質量% 濃度) 6.9 g を溶解して、金属硝酸塩水溶液を調製した。別途、純水 247 g に水酸化カリウム 27.3 g を溶解して、水酸化カリウム水溶液を調製した。得られた水酸化カリウム水溶液を攪拌しながら、前記金属硝酸塩水溶液を滴下し、懸濁液を得た。得られた懸濁液を吸引ろ過して、さらに水洗を行い、沈殿物を得た。得られた沈殿物を 120 の乾燥機で一晩乾燥させた後、空気雰囲気下、500 で 3 時間焼成して、触媒活性成分としてコバルトがアルミナ、セリア、ジルコニアからなる複合酸化物 (D) に担持された触媒を得た。当該触媒を、実施例 1 と同様にしてハニカム基材にコートして本発明の触媒 (4) を調製した。得られた当該ハニカム基材の触媒のコート量はハニカム基材 1 L 当たり 300 g であった。

10

【0040】

(比較例 1)

純水 543 g に硝酸セリウム六水和物 9.53 g およびジルコニアゾル ( $ZrO_2$  換算 25 質量% 濃度) 10.8 g を溶解して、金属硝酸塩水溶液を調製した。別途、純水 247 g に水酸化カリウム 21.4 g を溶解して、水酸化カリウム水溶液を調製した。以降は、実施例 1 と同様にして、セリア、ジルコニアからなる複合酸化物 (E) を得た。さらに、実施例 1 と同様にして、コートハニカム基材を得て、実施例 1 と同様にしてロジウムが担持された触媒 (5) を調製した。

【0041】

20

(比較例 2)

純水 462 g に硝酸アルミニウム九水和物 9.68 g および硝酸セリウム六水和物 11.2 g を溶解して、金属硝酸塩水溶液を調製した。別途、純水 244 g に水酸化カリウム 21.2 g を溶解して、水酸化カリウム水溶液を調製した。以降は、実施例 1 と同様にして、アルミナ、セリアからなる複合酸化物 (F) を得た。さらに、実施例 1 と同様にして、コートハニカム基材を得て、実施例 1 と同様にしてロジウムが担持された触媒 (6) を調製した。

【0042】

(比較例 3)

純水 462 g に硝酸アルミニウム九水和物 1.80 g、硝酸セリウム六水和物 8.95 g およびジルコニアゾル ( $ZrO_2$  換算 25 質量% 濃度) 7.89 g を溶解して、金属硝酸塩水溶液を調製した。別途、純水 250 g に水酸化カリウム 21.8 g を溶解して、水酸化カリウム水溶液を調製した。以降は、実施例 1 と同様にして、アルミナ、セリア、ジルコニアからなる複合酸化物 (G) を得た。さらに、実施例 1 と同様にして、コートハニカム基材を得て、実施例 1 と同様にしてロジウムが担持された触媒 (7) を調製した。

30

【0043】

(比較例 4)

純水 462 g に硝酸コバルト六水和物 35.3 g、硝酸アルミニウム九水和物 1.80 g、硝酸セリウム六水和物 8.95 g およびジルコニアゾル ( $ZrO_2$  換算 25 質量% 濃度) 7.89 g を溶解して、金属硝酸塩水溶液を調製した。別途、純水 250 g に水酸化カリウム 21.8 g を溶解して、水酸化カリウム水溶液を調製した。以降は、実施例 4 と同様にして、コバルトがアルミナ、セリア、ジルコニアからなる複合酸化物 (H) に担持された触媒を得た。さらに、当該触媒を、実施例 1 と同様にしてハニカム基材にコートして触媒 (8) を調製した。得られた当該ハニカム基材の触媒のコート量はハニカム基材 1 L 当たり 300 g であった。

40

【0044】

(アンモニア含有ガスの分解反応)

実施例および比較例で得たハニカム基材コートした触媒を 30 mm の SUS 316 製管型反応管に充填し、常圧下、アンモニアと空気を体積比率でアンモニア/空気が 1/1.1 となるように混合したガスを空間速度 28,000  $h^{-1}$  で反応管に導入した。電気炉

50

で反応管を加熱し、出口ガス流量を測定および出口ガス成分を分析し、アンモニア転化率(%)を評価した。また、前記反応管へのガス導入を100時間継続して行い、100時間後のアンモニア転化率を評価した。なお、アンモニア転化率(%)は、出口ガス流量とアンモニア燃焼式、アンモニア分解式のマスバランスをもとに下記計算式により求めた。評価結果を表1に示した。

【0045】

アンモニア転化率(%) =  $100 - ((\text{アンモニア供給量} - \text{アンモニア燃焼量} - \text{アンモニア分解量}) / \text{アンモニア供給量}) \times 100$

ここで、アンモニア燃焼量およびアンモニア分解量は下記式で求められる。

アンモニア燃焼量 =  $4 / 3 \times (\text{酸素供給量} - (\text{ガス流量} \times \text{ガス中の酸素濃度}))$

10

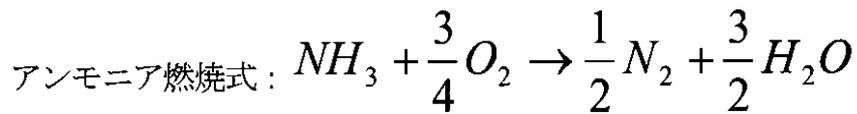
アンモニア分解量 =  $2 / 3 \times \text{ガス流量} \times \text{ガス中の水素濃度}$

【0046】

また、アンモニア燃焼式、アンモニア分解式は以下のとおりである。

【0047】

【数1】



【0048】

【数2】



20

【0049】

【表 1】

		触媒活性 成分	耐熱性酸化物			アンモニア 転化率 (%)	アンモニア 転化率 100時間 後 (%)
			アルミ 質量 (%)	セリア 質量 (%)	ジルコニア 質量 (%)		
実施例 1	触媒 (1)	ロジウム	20.8	41.0	38.2	99.1	99.1
実施例 2	触媒 (2)	ロジウム	16.3	39.6	44.1	99.0	99.0
実施例 3	触媒 (3)	ロジウム	10.7	45.6	43.7	98.5	98.0
実施例 4	触媒 (4)	コバルト	16.3	39.6	44.1	99.2	99.0
比較例 1	触媒 (5)	ロジウム	—	58.3	41.7	99.1	94.0
比較例 2	触媒 (6)	ロジウム	22.9	77.1	—	99.0	96.5
比較例 3	触媒 (7)	ロジウム	4.2	61.5	34.3	99.1	96.6
比較例 4	触媒 (8)	コバルト	4.2	61.5	34.3	99.3	96.3

## 【0050】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の実施例 1 ~ 4 では、耐熱性酸化物がアルミナと、希土類酸化物としてセリアと、ジルコニアとの複合酸化物を含み、前記耐熱性酸化物中、当該アルミナの含有量が 5 ~ 40 質量% の範囲内、希土類元素の酸化物の含有量が 20 ~ 49 質量% の範囲内であることからアンモニア分解活性が高く、連続評価 100 時間後も活性を維持しており、耐久性にも優れることが確認された。一方、比較例 1 は、耐熱性酸化物としてアルミナを含んでいないので、初期のアンモニア分解活性は高いものの、連続評価時の活性低下が大きいこと、比較例 2 は、耐熱性酸化物としてアルミナを一定量含んでいるものの、セリアの含有量が高いため、初期のアンモニア分解活性は高いものの、連続評価時の活性低下が大きいこと、比較例 3、4 では耐熱性酸化物としてアルミナを含んでいるものの含有量が低く、セリアの含有量が高いため、初期のアンモニア分解活性は高いものの、連続評価時の活性低下が大きいことが確認された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0051】

10

20

30

40

50

本発明は、アンモニア含有ガス中のアンモニアを分解して水素含有ガスを効率的に製造することができる触媒に関するものである。特に耐久性に優れたアンモニア分解用触媒を得ることができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 堀内 俊孝  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 進藤 久和  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内

審査官 安齋 美佐子

- (56)参考文献 国際公開第2012/029122(WO, A1)  
特開2010-207783(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |               |
|------|---------------|
| B01J | 21/00 - 38/74 |
| C01B | 3/04          |