

改質ガス中の CO 選択除去触媒の開発

河野雅史、光島重徳、神谷信行、太田健一郎、*吉武英昭

横浜国立大学大学院工学研究院、*環境情報研究院

240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Development of CO Selective Oxidation Catalyst for Reformed Gas

Masahumi Kono, Shigenori Mitsusima, Nobuyuki Kamiya, Ken-ichiro Ota and

Hideaki Yoshitake

Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

Methanol and hydrocarbon fuels are the candidates of hydrogen source for PEFCs. However the reformed H₂ gas contains CO formed by reverse Shift-reaction and the PEFC electrode reaction is poisoned by the small amount of CO. Au/TiO₂ and Au/Al₂O₃ catalysts have been studied for CO selective oxidation in the reformed gas, but the CO selectivity is not enough. Therefore, to promote CO selective oxidation, the effects of Se additive and supporting materials have been investigated. The catalysts were immersed in aqueous SeO₂ in order to get Se additive. The activity of CO oxidation in H₂, CO, O₂ (2:2:1) mixture gas was examined at 0°C. Characteristic of Se added Au/TiO₂ was analyzed by XAFS (X-ray Absorption Fine Structure). Addition of Se (Se/Au=2~3%) promoted CO selectivity in such mixture gas. TiO₂ supported catalysts have higher CO selectivity than Al₂O₃ supported catalysts.

Key words: CO selective oxidation, Se added Au catalyst

1. はじめに

固体高分子型燃料電池(PEFC)は定置用、自動車用電源として開発が進められている。ここで当面はインフラの観点から炭化水素系燃料を改質した水素を利用することになる。しかし、改質ガス中には CO が含まれるため、燃料極の電極触媒が被毒し、電池性能劣化を起す。この CO 濃度を 100ppm 以下とする CO 除去法として、H₂中の CO を選択的に酸化し CO₂とする選択酸化法が考えられている[1-3]。いくつか試されている触媒の中で TiO₂上に担持させた Au 微粒子は低温ではあるが H₂中の CO に対して選択酸化活性を有することが知られている[4]。しかし、H₂存在下では H₂酸化反応も進行するため、CO 選択率を更に上げる必要がある。

本研究では、Au 触媒を基本に、CO 選択酸化に対する触媒添加物としての Se と担体の効果について評価を行った。

2. 方法

TiO₂(JRC-TIO4), Al₂O₃(Aldrich activated basic ~ 150mesh) の両方を担体に用いた。触媒となる Au は、30mM HAuCl₄水溶液を用い、0.1M Na₂CO₃で pH=7 に調整して担体上に Au を析出させた。その後、60°Cで一晩乾燥させ、空气中 400°Cで 2時間焼成し Au 触媒とした。Au 担持量は担体に対し 2wt%となるようにした。得られた Au 触媒を 0.1mM~1.4mM SeO₂水溶液に浸漬、70°Cで乾燥し Se 添加 Au 触媒とした。SeO₂は Au に対

し0.6~約20%添加した。

調製した Au 微粒子の粒径は透過形電子顕微鏡 (TEM) を用いて確認した。

触媒の構造的な知見を得るため Se-Au/TiO₂ について X線吸収微細構造解析法(XAFS)を用いて測定を行った。

触媒は Fig.1 の様な閉鎖循環型反応器中で O₂ 中、350°Cで不純物を取り除き反応に用いた。酸化反応を行うとき触媒は一定温度に保持されている、生成物は TCD-ガスクロマトグラフで一定時間ごとに分離定量し分析に用いた。

CO 雰囲気中における触媒表面の吸着挙動を FT-IR を用いて測定を行った。

その後 CO を吸着させた触媒に O₂ を加え、酸化反応による触媒表面の変化を FT-IR で測定した。

3. 結果及び考察

Fig. 2 に TiO₂ に担持させた Au 微粒子、Fig. 3 に Al₂O₃ に担持させた Au 微粒子の TEM 観察像の一例を示す。何れの場合も Au の微粒子は担体上に一様に分散している。Au の粒度分布を測定した結果、TiO₂, Al₂O₃ の2種類の単体に担持させた場合 Au 粒子の粒径は各々 5.3nm, 4.3nm であり Se を添加しても粒径に大きな差は見られなかった。

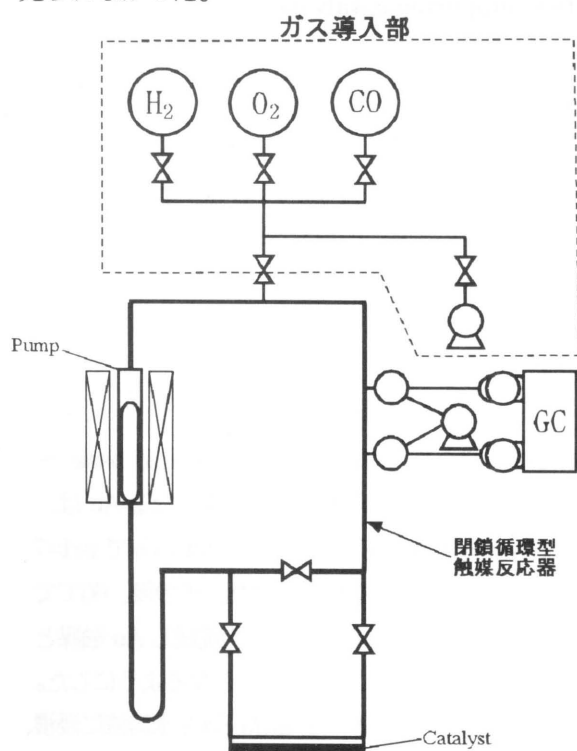


Fig. 1 Closed circulating gas reactor.

XANES 領域にて、Au の電子状態を調べるために Se 添加量の異なる Au/TiO₂ 触媒と Au foil を比較した結果を Fig. 4 に示す。Se を添加した触媒と Au foil のピークを比較して変化が見られない、このことから Au 微粒子の構造や電子状態は大きく変化していないと考えられる。XAFS スペクトルを解析した結果、Se は Fig. 5 の様に

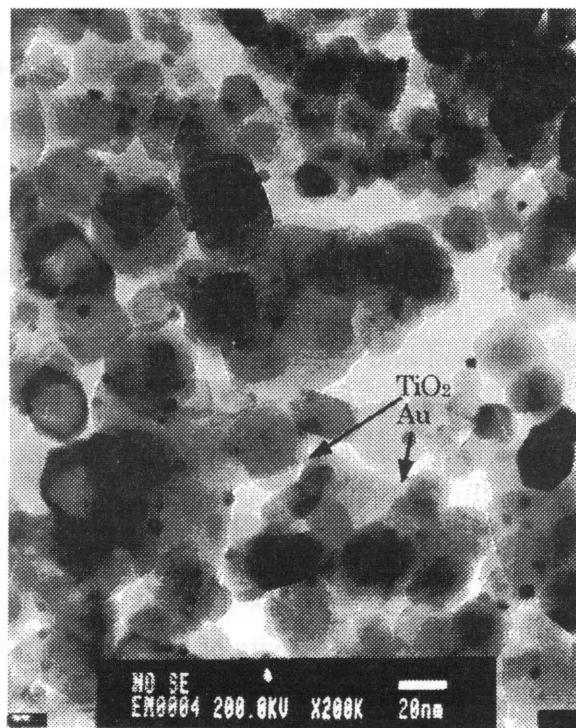


Fig. 2 TEM photograph of Au/TiO₂ catalyst.

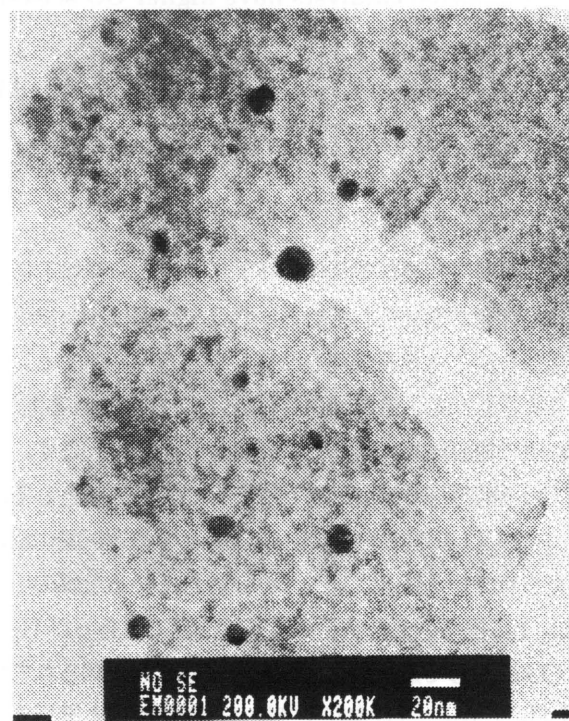


Fig. 3 TEM photograph of Au/Al₂O₃ catalyst.

SeO₂としてAuと結合していると考えられる。

Fig. 6にAu/TiO₂とSe-Au/TiO₂に対するCOの吸着挙動についてFT-IRを用いて測定を行った結果を示す。Seの添加量が増加するに従ってAu-CO結合は高波数側にシフトし、COの吸着量も減少することがわかった。

Fig. 7にAu/TiO₂とSe-Au/TiO₂を用い、H₂, CO, O₂混合ガスの酸化反応挙動を測定した結果を示す。ガス組成はH₂:CO:O₂=2:2:1 反応温度は0°Cである。Au/TiO₂, Se-Au/TiO₂何れの場合でもCOはH₂に比べて速い速度で減少し、それとともにCO₂が生成した。

Fig. 8にSe-Au/TiO₂, Se-Au/Al₂O₃による酸化反応挙動の一例を示す。ガス組成はFig. 7と同様にH₂:CO:O₂=2:2:1 反応温度は0°Cである。異なる2種類の担体で比較した場合、H₂の減少速度はTiO₂に担持さ

せた触媒の方がAl₂O₃に担持させた物よりも小さいことが判った。Fig. 9にSeの添加量に対するH₂とCOの反応初期の減少速度をプロットしたものを示す。TiO₂, Al₂O₃のいずれに担持した場合でもSeを1~5%添加することで未添加のものよりもCOの減少速度が選択的に加速される。CO減少量が最大になるのは添加SeをAuに対し2~3%添加したものであった。TiO₂担持触媒の場合、SeをAuに対し2.7%添加した触媒はSe未添加の場合に比べCO減少速度が約4倍に増加し、H₂の減少速度は変化しない。選択率はCO/H₂=10.9であった。Al₂O₃担持触媒にSeを添加した場合、SeをAuに対し2.0%添加した時CO減少速度が最大となり、Se未添加の触媒よりも3.1倍に増加した。選択率はCO/H₂=5.1であった。一方H₂減少速度は大きな変化は見られなかった。最もCO減少速度が加速された状態で比較すると

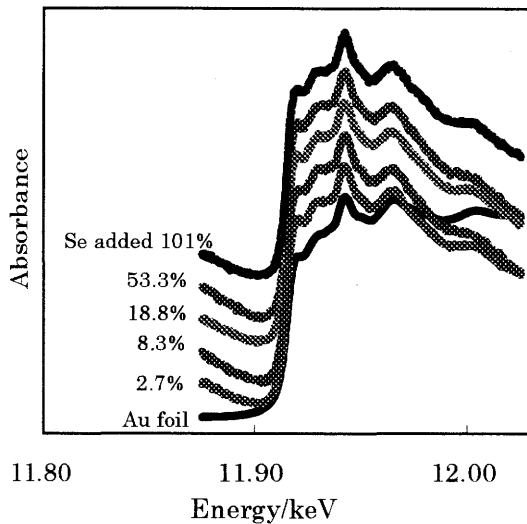


Fig. 4 XANES spectra of Au foil and Se added Au/TiO₂

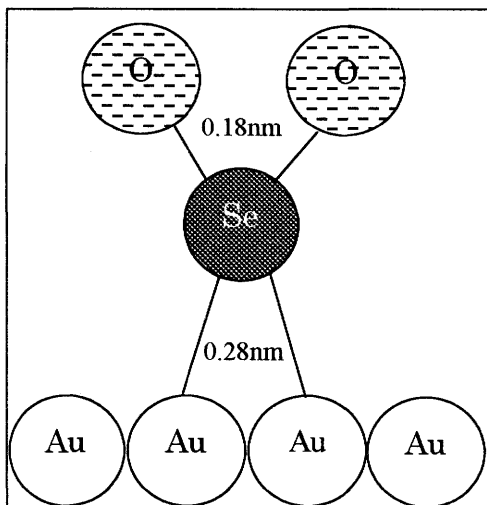


Fig. 5 Structure of Se bonding on catalyst.

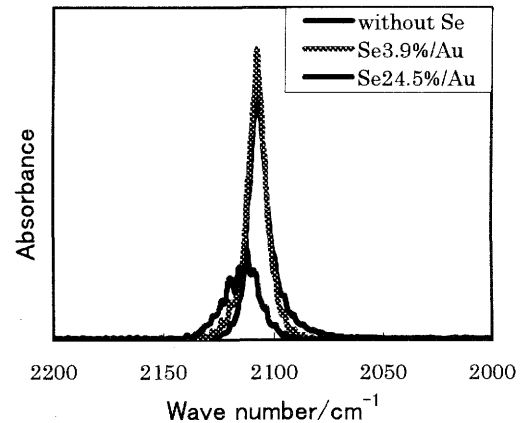


Fig. 6 IR spectra of CO on Au/TiO₂ catalyst with and without Se.

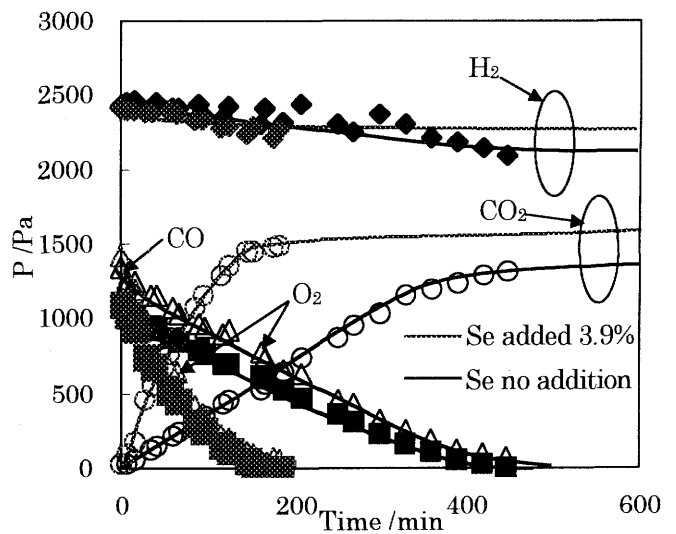


Fig. 7 Oxidation of mixed gas over catalyst (TiO₂ based) at 0°C.

Al₂O₃担持触媒のCO減少速度はTiO₂担持触媒より1.3倍大きい。しかしながらAl₂O₃担持触媒はH₂の減少速度もTiO₂担持の3倍程度大きかった。上記より、Seの添加はTiO₂,Al₂O₃両担体に対し有効であり、触媒担体を比較した場合、担体としてTiO₂を用いた方が高選択率であることがわかった。

触媒表面上にCOを吸着させた後O₂を加え、CO酸化反応時の触媒表面の変化をFT-IRで測定した。測定条件は、CO:O₂=1:4反応温度は20°Cである。COのみを触媒に接触させた場合と、これにO₂を加え30分後にFT-IRで測定し比較した結果をFig. 10に示す。2100cm⁻¹付近の吸収は先にFig. 5に示したAuに吸着したCOの伸縮振動である。O₂を触媒に導入すると1750~1400cm⁻¹付近に幅広い吸収が現れた。このピークはFig. 6中に示さ

れているようなカルボニル系の反応生成物であると考え

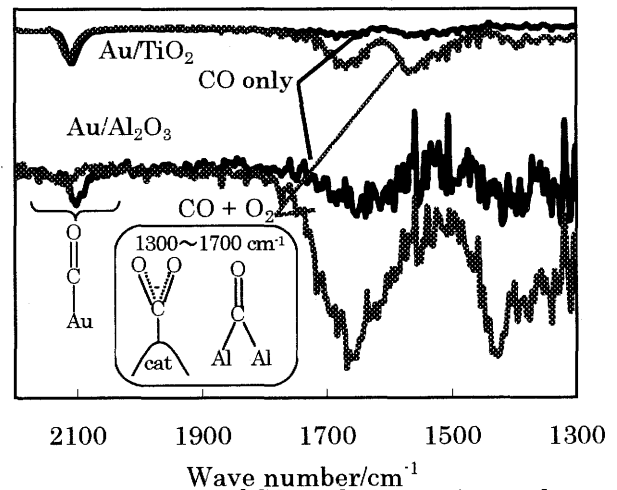


Fig. 10 IR spectra of CO oxidation on Au catalysts.

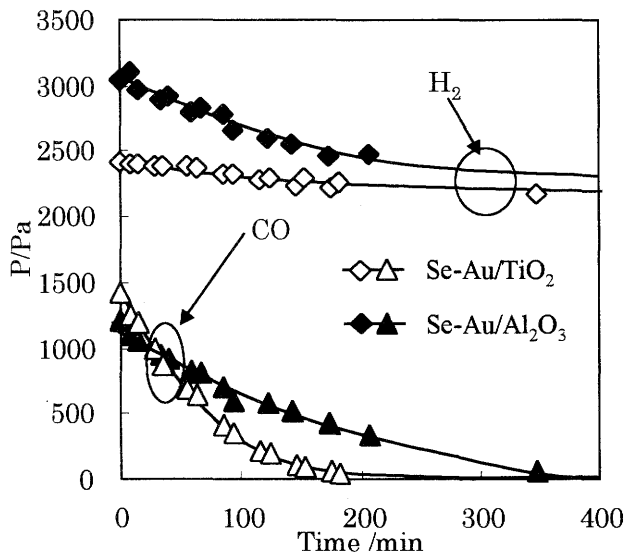


Fig.8 Oxidation of mixed gas by catalysis added Se at 0°C.

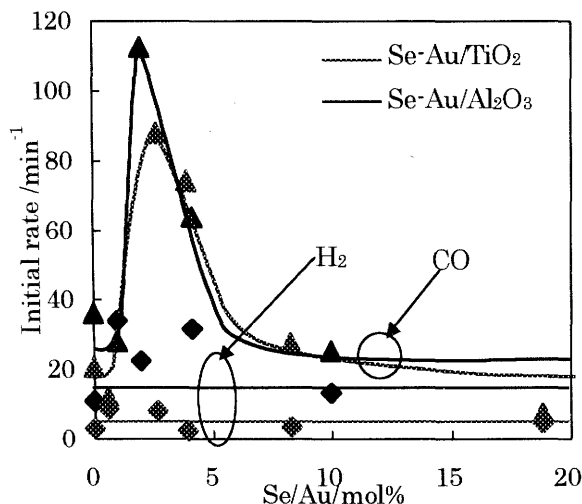


Fig. 9 Initial rate of oxidation of H₂ and CO.

られる。特にAu/Al₂O₃触媒の場合、1750~1400cm⁻¹のピークがAu/TiO₂触媒よりも大きく現れた。この結果からAl₂O₃担持触媒の表面には反応生成物がTiO₂担持触媒よりも多く吸着していることが判った。

4. 結言

Au微粒子触媒によるCO選択酸化反応の選択性向上を目的としてSeを添加したAu微粒子触媒を調製した。

Au微粒子触媒の担体としてTiO₂,Al₂O₃を用いて触媒担体の違いについても比較を行った。Seを2%程度Au触媒に添加した場合、CO選択性が3~4倍向上した。触媒担体を比較した結果Al₂O₃に担持した触媒は表面への反応生成物の蓄積が多いことから連続的に酸化反応を行わせた場合、触媒活性の失活がTiO₂担持触媒よりも速いことが予想される。

参考文献

1. 青山智、第37回電池討論会要旨集、p.265(1996)
2. M.Kahlich,H.Gasteiger,R.Behm, J.Catalysis, **171**, 93 (1997)
3. H.Igarashi, H.Uchida, M.Suzuki, Y.Sasaki,M. Watanabe, Applied Catalysis A, **159**, 159 (1997)
4. 春田正毅, 化学工業, **49**(4), 249, (1998)