

(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2010-17701

(P2010-17701A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/755 (2006.01)	B O 1 J 23/74 3 2 1 M	4 G 1 4 O
C O 1 B 3/40 (2006.01)	C O 1 B 3/40	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/94 (2006.01)	B O 1 J 23/94 M	
B O 1 J 38/12 (2006.01)	B O 1 J 38/12 C	

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2008-244851 (P2008-244851)	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(22) 出願日	平成20年9月24日 (2008. 9. 24)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	特願2007-337311 (P2007-337311)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成19年12月27日 (2007. 12. 27)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(31) 優先権主張番号	特願2008-155887 (P2008-155887)	(72) 発明者	鈴木 公仁 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新 日本製鐵株式会社内
(32) 優先日	平成20年6月13日 (2008. 6. 13)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タール含有ガスの改質方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、炭素質原料の熱分解時に発生する粗ガスが有する顕熱を利用し、粗ガスに含有・随伴する高温タールの高い化学反応活性を利用することにより、触媒存在下で軽質炭化水素へ転換し、メタン、水素等主体の燃料構成に転換する化学エネルギー転換のための粗ガスの処理に用いる高活性且つ高強度な改質用触媒の製造方法及びタール改質方法を提供することを目的とする。

【解決手段】炭素質原料の熱分解タールを改質してガス化するタール改質用触媒において、ニッケルとマグネシウムの溶液に沈殿剤を用いて沈殿物を生成し、当該沈殿物を乾燥及び焼成してニッケルとマグネシウムの酸化物を生成したものに、アルミナと水またはアルミナゾルを加えたものを混合し、当該混合物を少なくとも乾燥及び焼成して製造することを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル化合物とマグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を添加して、ニッケルとマグネシウムを共沈させて沈殿物を生成し、当該沈殿物を乾燥及び焼成してニッケルとマグネシウムの酸化物を生成し、当該酸化物に、アルミナ粉末と水、または、アルミナゾルを加えて混合して混合物を生成し、当該混合物を少なくとも乾燥及び焼成して触媒を製造することを特徴とするタール含有ガスの改質用触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記混合物を乾燥及び焼成、又は乾燥、か焼、粉碎、成型及び焼成して触媒を製造することを特徴とする請求項 1 記載のタール含有ガスの改質用触媒の製造方法。

10

【請求項 3】

前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～50質量%、マグネシウム含有量において5～45質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする請求項1または2に記載のタール含有ガスの改質用触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～35質量%、マグネシウム含有量において10～25質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする請求項1または2に記載のタール含有ガスの改質用触媒の製造方法。

20

【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに1項に記載の製造方法で製造されるタール含有ガスの改質用触媒を用いたタール含有ガスの改質方法。

【請求項 6】

前記タール含有ガス改質用触媒の存在下又は還元後の前記触媒の存在下において、炭素質原料を熱分解した際に発生するタール含有ガス中の水素、二酸化炭素、及び水蒸気を接触させて、前記タール含有ガス中のタールを改質してガス化することを特徴とする請求項5に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 7】

前記熱分解した際に発生するタール含有ガスに、外部から水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかを接触させて、前記タール含有ガスを改質してガス化することを特徴とする請求項5または6に記載のタール含有ガスの改質方法。

30

【請求項 8】

前記タール含有ガスが、硫化水素を20ppm以上含むタール含有ガスであることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 9】

前記改質用ガスに、更に酸素含有ガスを加えて、タール含有ガスに接触させることを特徴とする請求項5～8のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 10】

前記タール含有ガスが、石炭を乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする請求項5～9に記載のタール含有ガスの改質方法。

40

【請求項 11】

前記タール含有ガスがコークス炉から排出されるコークス炉ガスであることを特徴とする請求項5～9のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 12】

前記タール含有ガスが、木質系バイオマス、食品廃棄物系バイオマスの少なくともいずれかを乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする請求項5～9のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 13】

前記タール含有ガス改質用触媒に前記タール含有ガスを600～1000℃で接触させること

50

を特徴とする請求項 5～12 のいずれか 1 項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 14】

請求項 5～13 のいずれか 1 項に記載のタール含有ガスの改質方法の実施により、前記触媒が、炭素析出、硫黄被毒の少なくともいずれかにより性能劣化した場合に、前記触媒に水蒸気、または空気の少なくともいずれかを接触させて、前記触媒を再生することの特徴とするタール含有ガスの改質用触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素質原料を熱分解した際に発生する高温のタール含有ガスを改質して、水素、一酸化炭素、メタンを中心とするガスへ変換する改質用触媒の製造方法と、その触媒を用いたタールガス化方法、及びタール含有ガスの改質用触媒が劣化した際の再生方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

鉄鋼業は我が国の総エネルギー消費量の約 1 割を占めるエネルギー多消費産業であるが、高炉法一貫製鉄プロセスのうち約 4 割が未利用廃熱である。そのうち、回収されやすいが従来は利用されていない熱源としてコークス炉から発生する高温の未精製 COG（コークス炉ガス、以下粗 COG）の顕熱がある。この粗 COG の顕熱の回収技術として、従来から間接熱回収を主体とする方法が特許文献 1 および 2 に提案され、コークス炉上昇管内部、又は、上昇管部と集気管部の間に伝熱管を設け、この伝熱管内部に熱媒体を循環流通させて顕熱を回収する方法が開示されている。しかし、これらの方法では伝熱管外表面への発生 COG に随伴するタール、軽油等の付着、炭化・凝集による緻密化が進行し、経時伝熱効率の低下・熱交換効率低下という問題が不可避である。これら問題点を解決する技術として、伝熱管外表面に結晶性アルミノシリケート、結晶性シリカ等の触媒を塗布し、タール等の付着物を触媒を介して低分子量の炭化水素に分解し、伝熱効率を安定維持する方法が特許文献 3 に開示されている。しかし、この方法も粗 COG 顕熱の間接熱回収技術の域を出ず、また、タール等の重質炭化水素の分解生成物がガス燃料等として利用しやすい軽質炭化水素になるかなど全く考慮されていない。さらには、粗 COG 中に含有する高濃度の硫化水素等の触媒被毒性硫黄化合物成分による分解活性の経時劣化の影響についても検討されていない。

【0003】

一方、温度によって質が大きく変化する熱エネルギーを化学エネルギーに転換する、いわゆる熱エネルギーの化学エネルギー転換技術に関しては、ガスタービン複合サイクル発電（GTCC）と他のプラントとの複合システムが提案されており、例えば、高温酸素輸送性固体電解質を利用した酸素製造との組み合わせ（特許文献 4）、ガスタービン出口排ガス顕熱を利用した天然ガスの水蒸気改質・水素製造とその燃料利用（特許文献 5）等が散見される。いずれの技術も固体電解質、触媒という機能材料を媒介に空気、天然ガスを作用させ、酸素、水素という化学エネルギーに転換するものである。

【0004】

高温で生成する反応性ガスにその顕熱を利用して、触媒存在下、直接化学反応を導入して化学エネルギーに転換する技術は殆どなく、従来、高温ガスの顕熱は間接的に回収されて、若しくは全く利用されず、冷却されたガスを種々処理をして利用するケースが殆どである。ただ、粗 COG が顕熱を有しているといっても、硫黄化合物の含有量が 2000ppm を越え、タール等重質炭化水素の分解反応に関する触媒反応設計の観点からは極めて実現が困難と考えられ、これまで特許文献 6 に記載されているように、 $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O-SiO}_2$ 噴霧乾燥固溶体触媒、 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 、活性 Al_2O_3 、 $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ などは検討されていたが、改質活性は必ずしも十分とは言えなかった。また、エネルギー変換触媒は、一般にシリカ、アルミナなどの多孔質セラミックス担体上に活性金属種を外部から担持する担持法で製造されるが、その方法では担持金属成分の分散性をあげることが難しく、また硫黄被毒や炭素析出を受けやす

10

20

30

40

50

いため、上記高濃度硫黄化合物を含んだ雰囲気下、炭素析出を起こしやすい縮合多環芳香族主体のタールの分解反応に適する触媒を製造することが困難であった。また一旦反応して性能劣化した後、再生のため空気燃焼することにより、担持金属粒子のシントリング（粗大化）が起こりやすく、再生による活性の再現を実現することも困難であった。

【0005】

また、上述の担持法以外にも、特許文献6のようにシリカやアルミナをバインダーとしてニッケルマグネシア化合物に混合して噴霧乾燥法により炭化水素改質用触媒を製造する方法、又は特許文献7のようにニッケルマグネシア系化合物にシリカやアルミナ粉末を物理混合して炭化水素改質用触媒を製造する方法も知られているが、ニッケルマグネシア化合物粉末とシリカ粉末又はアルミナ粉末を物理的に混合した後、成型、焼成する方法では、最終製品の強度が弱く、実用上耐えうるレベルに無かった。

10

【0006】

一方、ニッケルとマグネシウム及びアルミニウムを含んだ酸化物の製造方法として、各金属成分を溶かした水溶液から沈殿剤により沈殿物（主にハイドロタルサイト構造を形成）を作成した後、焼成した材料について、非特許文献1や特許文献8などで公開されているが、改質活性が不十分で且つ炭素析出量が多く、実用化に向けて課題を有していた。

【0007】

さらに、近年の地球温暖化問題により、二酸化炭素排出量削減の有効手段として炭素質原料の一つであるバイオマス利用が注目されており、バイオマスの高効率エネルギー転換に関する研究が各所で行われている。また昨今のエネルギー資源確保の観点から、過去精力的に行われてきた石炭の有効活用に関する研究も実用化に向けて見直されてきている。その中でバイオマスの乾留で生成するタールをガス化して、粗ガス（未精製ガス）を生成し、その顕熱を利用する方法については、特に触媒を用いたタールの触媒改質を中心に、Rh/CeO₂系触媒を用いる特許文献9などをはじめとして種々検討されているが、上記石炭由来タールの分解反応と同様、触媒活性、触媒再生の観点からは必ずしも十分ではない。

20

【特許文献1】特公昭59-44346号公報

【特許文献2】特開昭58-76487号公報

【特許文献3】特開平8-134456号公報

【特許文献4】USP-5516359号公報

【特許文献5】特開2000-54852号公報

30

【特許文献6】特開2003-55671号公報

【特許文献7】特開2004-00900号公報

【特許文献8】特開昭50-4001号公報

【特許文献9】特開2005-53972号公報

【非特許文献1】F.Basile et al., Stud. Surf. Sci. Catal., Vol.119(1998)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、石炭やバイオマスなど炭素質原料の熱分解時に発生する粗（未精製）ガスが有する顕熱に着目すると共に、粗ガスに含有・随伴する高温タールの高い化学反応活性を利用することにより、触媒存在下で軽質化学物質へ転換し、メタン、一酸化炭素、水素等主体の燃料構成に転換する化学エネルギー転換のための粗ガスの処理に用いる、特に粗COG等の高濃度の硫化水素を含有するタール含有ガスに対しても高性能な改質用触媒の製造方法及びタール改質方法を提供すると共に実用化に耐え得る高強度な改質用触媒の製造方法及びタール改質方法を提供することを目的とする。

40

【0009】

また、本触媒を用いてガス化反応を進行させて劣化した触媒に対し、水蒸気または空気を導入して酸化性雰囲気にすることにより、触媒上の析出炭素や吸着硫黄を除去して触媒活性を回復させ、安定した運転が可能になるタールガス化用触媒の再生方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、触媒を構成する元素、組成に着目して触媒設計を行い、その製造方法について鋭意検討したところ、炭素質原料の熱分解時に粗ガスに含有・随伴するタールをメタン、一酸化炭素、水素等主体の軽質化学物質へ転換する触媒として、従来の担持法とは異なり、活性種金属の微細析出が可能で高速反応が可能、析出した活性金属がマトリクス（母相）と強固に結合するためシンタリング（粗大化）しにくく活性低下を抑制可能、並びに析出した活性種金属を焼成によりマトリクスへ再度固溶できシンタリングが抑制可能な再生ができるなどの種々の特徴を有する固相晶析法に着眼し、予め活性種であるニッケル元素をマトリクスとなるマグネシア、アルミナなどと化合物化し、反応前の還元処理で酸化物マトリクスからニッケル金属が酸化物表面にクラスター状に微細析出することを利用することにより、硫黄被毒となり得る硫黄成分の高濃度の雰囲気下、タール等重質炭化水素などの炭素析出を起こしやすい成分を多量に含んだ過酷な状況の下でも、活性金属の表面積が大きく且つ硫黄被毒を受けても新たに活性金属が析出可能なため、重質炭化水素をメタン、一酸化炭素、水素等の軽質化学物質へ変換できる製造法を見出したものである。

10

【0011】

また、ニッケルとマグネシウムの沈殿物を生成後、乾燥、焼成したものにアルミナゾルを混合して、乾燥及び焼成、又は乾燥、か焼、成型及び焼成することにより、最終製品の強度の高い製造法であることを見出したものである。

20

【0012】

以下に、その特徴を示す。

【0013】

(1) ニッケル化合物とマグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を添加して、ニッケルとマグネシウムを共沈させて沈殿物を生成し、当該沈殿物を乾燥及び焼成してニッケルとマグネシウムの酸化物を生成し、当該酸化物に、アルミナ粉末と水、または、アルミナゾルを加えて混合して混合物を生成し、当該混合物を少なくとも乾燥及び焼成して触媒を製造することを特徴とするタール含有ガスの改質用触媒の製造方法である。また、

【0014】

(2) 前記混合物を乾燥及び焼成、又は乾燥、粉碎、成型及び焼成して触媒を製造することを特徴とする(1)記載のタール含有ガスの改質用触媒の製造方法である。また、

30

【0015】

(3) 前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～50質量%、マグネシウム含有量において5～45質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする(1)または(2)に記載のタール含有ガスの改質用触媒の製造方法である。また、

【0016】

(4) 前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～35質量%、マグネシウム含有量において10～25質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする(1)または(2)に記載のタール含有ガスの改質用触媒の製造方法である。また、

40

【0017】

(5) (1)～(4)のいずれかに記載の製造方法で製造されるタール含有ガスの改質用触媒を用いたタール含有ガスの改質方法である。また、

(6) 前記タール含有ガス改質用触媒の存在下又は還元後の前記触媒の存在下において、炭素質原料を熱分解した際に発生するタール含有ガス中の水素、二酸化炭素、及び水蒸気を接触させ

て、前記タール含有ガス中のタールを改質してガス化することを特徴とする(5)に記載のタール改質方法である。また、

【0018】

50

(7) 前記熱分解した際に発生するタール含有ガスに、外部から水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかを接触させて、前記タール含有ガスを改質してガス化することを特徴とする(5)または(6)に記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【0019】

(8) 前記タール含有ガスが、硫化水素を20ppm以上含むタール含有ガスであることを特徴とする(5)~(7)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【0020】

(9) 前記水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかに、更に酸素含有ガスを加えて、タール含有ガスに接触させることを特徴とする(7)~(9)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

10

(10) 前記タール含有ガスが、石炭を乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする(5)~(9)に記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【0021】

(11) 前記タール含有ガスがコークス炉から排出されるコークス炉ガスであることを特徴とする(5)~(9)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【0022】

(12) 前記タール含有ガスが、木質系バイオマス、食品廃棄物系バイオマスの少なくともいずれかを乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする(5)~(9)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

20

(13) 前記タール含有ガス改質用触媒に前記タール含有ガスを600~1000℃で接触させることを特徴とする(5)~(12)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【0023】

(14) (5)~(13)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法の実施により、前記触媒が、炭素析出、硫黄被毒の少なくともいずれかにより性能劣化した場合に、前記触媒に水蒸気、または空気の少なくともいずれかを前記触媒に接触させて前記触媒を再生することを特徴とするタール含有ガスの改質用触媒の再生方法である。

【発明の効果】

【0024】

30

本発明によれば、炭素質原料の熱分解時に発生する粗ガスに含有・随伴するタールを触媒存在下で軽質化学物質へ転換し、メタン、水素等の燃料構成に転換することのできる高活性な改質用触媒であると共に、高強度な改質用触媒を製造することができる。特に、バイオマスガス化ガスや粗COG等の高濃度の硫化水素を含有するタール含有ガスに対しても高性能且つ高い耐炭素析出性を有する改質用触媒を製造することができる。さらに、本発明の一形態によれば、タール含有ガスの顕熱を用いてタールを軽質化学物質へ転換することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、具体例を示して、本発明を更に詳細に説明する。

40

【0026】

本発明の製造方法で製造されたタール含有ガスの改質用触媒は、ニッケル(Ni)が、重質炭化水素をガス中に存在するかまたは外部より導入される水蒸気、水素、二酸化炭素で改質する反応を進行させる主触媒活性成分として機能する。タール含有ガス中に高濃度の硫化水素が共存した場合でも、上記ニッケル金属が触媒表面上でクラスター状に微細分散して表面積が大きく且つ還元雰囲気下では反応中に活性金属粒子が被毒を受けても新たな活性金属粒子がマトリクスから微細析出するために、硫黄被毒による活性低下の影響を受けにくいと考えられる。このマトリクス化合物から、還元雰囲気下、活性金属粒子を微細クラスター状に析出させることができる。また、縮合多環芳香族主体のタールも乾留直後の高温状態で反応性に富む状態であり、且つ微細分散して高比表面積を持った高活性なニ

50

ッケル金属と接触することにより、高効率に軽質炭化水素へ変換・分解するものと考えられる。また、ニッケル元素と化合物化した成分のうち、マグネシアは塩基性酸化物であり、二酸化炭素を吸着する機能を保有することにより、主活性成分元素上での析出炭素と反応して一酸化炭素として酸化除去する役割を発揮するために、触媒表面を清浄に保ち、触媒性能を長期間安定に保持できると思われる。アルミナは、化合物マトリクスを安定に保つバインダー的機能を果たすとともに、ニッケル、マグネシウムを含む結晶相を細かく分断して、酸化物固相中で高度に分散させること等により、各結晶相から表面に析出する活性種のニッケル粒が小さく且つ高度な分散状態になるような機能を果たすものと考えられる。

【0027】

実際、反応後の触媒の広角X線回折によるNi (200) ピークから求めたNi粒の大きさを評価したところ、Ni粒の平均粒径が非常に小さい状態で析出していることが分かった。

【0028】

ここでいう炭素質原料とは、熱分解してタールを生成する炭素を含む原料のことで、石炭並びにバイオマスやプラスチックの容器包装類など構成元素に炭素を含む広範囲なものを指すが、中でもバイオマスとは、林地残材、間伐材、未利用樹、製材残材、建設廃材、または、それらを原料とした木質チップ、ペレット等の二次製品等の木質系バイオマス、再生紙として再利用できなくなった古紙などの製紙系バイオマス、ササやススキをはじめとして公園や河川、道路で刈り取られる雑草類などの草本系バイオマス、厨芥類等の食品廃棄物系バイオマス、稲わら、麦わら、粃殻などの農業残渣、さとうきび等の糖質資源やとうもろこし等のでんぷん資源及び菜種等の油脂などの資源作物、汚泥、家畜排泄物など指す。

【0029】

また炭素質原料を熱分解した際に発生するタールとは、熱分解される原料の種類、原料組成や熱分解の温度履歴等により性状や量が大きく異なるが、炭素が5個以上含まれた常温で液体の有機化合物であって、鎖式炭化水素や環式炭化水素などからなる混合物を指し、石炭の熱分解であれば、例えばナフタレン、フェナンスレン、ピレン、アントラセンなど縮合多環芳香族などが主成分であり、木質系バイオマスの熱分解であれば、例えばベンゼン、トルエン、スチレン、ナフタレン、アントラセン、メチルナフタレン、フェノールなど、食品廃棄物系バイオマスの熱分解であれば、例えばトルエン、スチレン、クレゾール、フェノール以外にインドール、ピロールなどの六員環または五員環に窒素元素など異種元素を含むヘテロ化合物も含まれるが、特にそれらに限定されるものではない。熱分解タールは、熱分解直後の高温状態ではガス状で存在する。

【0030】

また、タールを接触分解してガス化するタールの改質反応は、重質炭化水素主体のタールからメタン、一酸化炭素、水素等の軽質化学物質へ変換する反応であるが、反応経路が複雑で必ずしも明らかではないが、タール含有ガス中若しくは外部より導入する水素や水蒸気、二酸化炭素などとの間で起こりうる水素化反応やスチームリフォーミング反応、ドライリフォーミング反応などが考えられる。これら一連の反応は吸熱反応のため、実機に適用した場合、反応器に入る高温の顕熱を有するガスが触媒層内で改質されて出口では温度が低下するが、より高効率にタール等重質炭化水素成分を改質する場合には、必要に応じて空気若しくは酸素を触媒層内に導入することで、一部炭化水素成分を燃焼させた燃焼熱で触媒層の温度をある程度保ちながらさらに改質反応を進めることも可能である。

【0031】

本発明の改質用触媒の製造方法は、ニッケル化合物とマグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を用いてニッケルとマグネシウムを共沈させて沈殿物を生成し、一旦乾燥、焼成してニッケルとマグネシウムの酸化物としたものにアルミナ粉末と水またはアルミナゾルを加えたものを混合しながら水分を蒸発させて混合物を生成し、当該混合物を少なくとも乾燥及び焼成して製造される。

【0032】

また、上記混合物を少なくとも乾燥及び焼成する方法としては、乾燥及び焼成する方法、又は乾燥、粉碎及び焼成する方法、又は乾燥、粉碎、成型及び焼成する方法、又は乾燥、か焼、粉碎、成型及び焼成する方法、又は乾燥、粉碎、か焼、粉碎、成型及び焼成する方法等がある。

【0033】

ここで、上記沈殿物の乾燥は、特に温度や乾燥方法を問わず、一般的な乾燥方法であればよい。乾燥後の共沈殿物は必要に応じて粗粉碎を行った後、焼成すれば良い（流動層等の乾燥により乾燥後の沈殿物が粉状を保っている場合は、粗粉碎は不要である）。

【0034】

なお、沈殿物の乾燥の前には、ろ過しておくことが、乾燥の手間を少なく且つ乾燥に要するエネルギーを低減することができ、好ましい。更に、ろ過後の沈殿物は、純水等で洗浄しておくことが、不純物量を低減できることからより好ましい。

【0035】

また、上記混合物の乾燥も、沈殿物の乾燥と同様に特に温度や乾燥方法を問わず、一般的な乾燥方法であればよい。

なお、上記乾燥については、下記に示す焼成時の昇温パターンを考慮することにより、焼成と同一の工程で一段で実施することもできる。

【0036】

また、上記混合物の焼成は、空気中で行うことができ、温度は700℃～1300℃の範囲であれば良い。より好ましくは、900℃～1150℃である。焼成温度が高いと混合物の焼結が進行し、強度は上昇するが、一方で比表面積が小さくなるために触媒活性は低下するため、そのバランスを考慮して決定するのが望ましい。焼成後は、そのまま触媒として使用することもできるが、その後の触媒の使用形態に応じて、粉碎して粉粒状として使用したり、プレス成型等で成型して成型物として使用することもできる。なお、乾燥と焼成の間に、か焼及び成型工程を加えることもでき、さらにか焼と成型工程の間に、成型前に粉粒状にする必要があれば、粉碎後、成型すればよい。その場合、か焼は空気中で400～800℃程度で行えば良く、成型は、プレス成型等で行えば良い。

【0037】

このような製造方法で製造される改質用触媒を用いることにより、炭素質原料を熱分解した際に発生する多量の硫化水素を含み、炭素析出を起こしやすい縮合多環芳香族主体のタール含有ガスであっても、随伴するタール等重質炭化水素を高効率に改質して、水素、一酸化炭素、メタンを主体とする軽質化学物質に変換することが可能である。また、この改質用触媒を用いる場合には、触媒性能が劣化した際、水蒸気または空気の少なくともいづれかを高温下で触媒に接触させることにより、触媒上の析出炭素や吸着硫黄を除去して触媒性能を回復させ長期間安定した運転が可能になる。

【0038】

本発明の製造方法で製造されたタール含有ガスの改質用触媒は、単にニッケルとマグネシウムの沈殿物を形成後、焼成した粉末にアルミナ粉末を物理的に混合して成型及び焼成したものとは異なり、ニッケルとマグネシウムの沈殿物の焼成品にアルミナ粉末と水あるいはアルミナゾルを湿式混合することにより、アルミナ成分を含有した水分がニッケルとマグネシウムの沈殿物の焼成粉末同士の隙間を埋めるように十分接触した状態を形成することが可能となるため、その混合物を乾燥及び焼成、又は乾燥、か焼、成型及び焼成することで、ニッケルとマグネシウムの化合物とアルミナが均質に分布した焼結体を形成し、ニッケルマグネシア相がより一層微細化され、そこから析出するNi粒が高度に微細分散することから、高活性で炭素析出量の少ない成型物を得ることができると考えられる。さらに、このようにして調製した焼結体はニッケルとマグネシウムの化合物とアルミナが均質に分布した焼結体を形成することから、非常に強度の高い成型物を得ることができると考えられる。

【0039】

より具体的には、まずニッケル化合物とマグネシウム化合物の溶液を作成する際、水に

対して溶解度の高い各金属化合物を用いることが適当であり、例えば硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、塩化物などの無機塩のみならず、酢酸塩などの有機塩も好適に用いられる。特に好ましくは、焼成後に触媒被毒になり得る不純物が残りにくいと考えられる硝酸塩または炭酸塩または酢酸塩である。また、それらの溶液から沈殿物を形成する際に用いる沈殿剤は、上記溶液のpHをニッケル、マグネシウムが主に水酸化物として沈殿する中性～塩基性へ変化させるものであれば何でも用いることができるが、例えば炭酸カリウム水溶液や炭酸ナトリウム水溶液、アンモニア水溶液や尿素溶液などが好適に用いられる。

【0040】

さらに、本発明の改質用触媒は、主活性成分であるニッケル含有量が1～50質量%であることが好ましい。1質量%未満ではニッケルの改質性能が十分発揮されないため好ましくない。50質量%を超える場合には、マトリクスを形成するマグネシウム、アルミニウムの含有量が少ないため、触媒上に析出するニッケル金属の濃度が高く且つ粗大化しやすいため、本反応条件下では性能の経時劣化の恐れがある。またマグネシウム含有量は5～45質量%であることが好ましい。5質量%未満ではマグネシアの有する塩基性酸化物の性質を活かして炭化水素の炭素析出を抑制し、触媒性能を長期間安定に保持しにくくなる傾向があるため、5質量%以上が好ましい。45質量%を超える場合は、他のニッケル、アルミニウムの含有量が少なくなるため、触媒の改質活性を十分発揮できなくなる恐れがある。さらに、アルミナの含有量は20～80質量%であることが好ましい。20質量%未満では、ニッケルマグネシア主体のセラミックスとなり、成型した際、強度が著しく低くなるため好ましくない。80質量%を超える場合には、主活性成分であるニッケルや炭素析出を抑制するマグネシアの割合が低くなるため、触媒の改質活性を十分発揮できなくなる恐れがある。尚、本発明の改質用触媒は、ニッケル含有量が1～35質量%、マグネシウム含有量が10～25質量%、アルミナ含有量が20～80質量%となるように製造することがさらに好ましい。また、ここでいうアルミナはアルミナ粉末またはアルミナゾルの状態でニッケルとマグネシウムの酸化物に加えるものであり、粉末で加える場合は可能な限り細かい粒径が好ましく、たとえば平均粒径が100マイクロメートル以下が好適であり、混合時には水などを加えてスラリー状で用いる。またアルミナゾルで加える場合は、アルミナの粒子が平均で100ナノメートル以下のものを用いるのが好適である。また各金属種の含有量を上記範囲になるように調製するためには、各出発原料を予め計算の上準備しておくことが好ましい。尚、一度触媒が狙いの成分組成となれば、それ以降はその時の配合で調製すればよい。

【0041】

また、上記の元素以外に触媒製造工程等で混入する不可避免の不純物や触媒性能が変わらない他成分を含んでも構わないが、できるだけ不純物が混入しないようにするのが望ましい。

【0042】

尚、上記改質用触媒を構成する各金属種の含有量の測定方法は、走査型高周波誘導結合プラズマ法（ICP）と呼ばれる方法を用いた。具体的には、試料を粉碎後、アルカリ融解剤（例えば炭酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウムなど）を加えて白金坩堝内で加熱融解し、冷却後に塩酸溶液に加温下で全量溶解させる。その溶液をICP分析装置へインジェクションすると、装置内の高温プラズマ状態の中で試料溶液が原子化・熱励起し、これが基底状態に戻る際に元素固有の波長の発光スペクトルを生じるため、その発光波長及び強度から含有元素種、量を定性・定量することができる。

【0043】

ここで本発明で製造する改質用触媒は、粉体、または成型体のいずれの形態としてもよく、成型体の場合には球状、シリンダー状、リング状、ホイール状、粒状など、さらに金属またはセラミックスのハニカム状基材へ触媒成分をコーティングしたものなどいずれでもよい。また、流動床で使用する場合には、噴霧乾燥などにより成形したものなどを用いるのが良い。固定床や移動床で使用する場合には、触媒の成型方法として、造粒、押出成型、プレス成型、打錠成型等が好適に用いられるが、特にこれに制限されるものではない。

。

10

20

30

40

50

【0044】

上記成型触媒の強度の測定には、木屋式硬度計を用いた。具体的には成型体を前記硬度計の台上に置き、上からプレスし、成型体が潰れた時点の強度をN（ニュートン）単位で計測することで、強度を評価することができる。

【0045】

本発明の製造方法で得られる改質用触媒を用いたタール含有ガスの改質方法によれば、先に述べた作用効果が得られる。このタール含有ガスの改質方法では、前記触媒の存在下、又は触媒を還元した後に、炭素質原料を熱分解した際に発生するタール含有ガスに、ガス中に存在する若しくは外部より導入する水素、二酸化炭素または水蒸気を接触させて、タール含有ガス中のタールを改質してガス化する。改質用触媒は還元することが好ましいが、反応中に還元が進行するため、還元しなくても良い。従って、前記触媒の存在下、又は触媒を還元した後に、炭素質原料を熱分解した際に発生するタール含有ガスに、外部より導入する水蒸気及び空気若しくは酸素を加えた混合ガスを接触させて、タール含有ガス中のタールを改質してガス化する。ここで、触媒を還元する場合の条件としては、本発明の触媒から活性金属であるニッケル粒子が微細クラスター状に析出するために、比較的高温で且つ還元性雰囲気にするのであれば特に制限されるものではないが、例えば、水素、一酸化炭素、メタンの少なくともいずれかを含むガス雰囲気下、又はそれら還元性ガスに水蒸気を混合したガス雰囲気下、又はそれらのガスに窒素など不活性ガスを混合した雰囲気下であっても良い。また還元温度は、例えば600℃～1000℃が好適であり、還元時間は充填する触媒量にも依存し、例えば30分～4時間が好適であるが、充填した触媒全体が還元するのに必要な時間であればよく、特にこの条件に制限されるものではない。

【0046】

触媒反応器としては、固定床形式、流動床形式、移動床形式等が好適に用いられ、その触媒層の入口温度としては、600～1000℃であることが好ましい。触媒層の入口温度が600℃未満の場合は、タールが水素、一酸化炭素、メタンを主体とする軽質炭化水素へ改質する際の触媒活性がほとんど発揮されないため、好ましくない。一方、触媒層の入口温度が1000℃を超える場合は、耐熱構造化が必要になるなど改質装置が高価になるため経済的に不利となる。また、触媒層の入口温度は、650～1000℃であることがより好ましい。尚、炭素質原料が石炭の場合には比較的高温で、木質系バイオマスや製紙系バイオマスまたは食品廃棄物系バイオマス等の場合には比較的低温で反応を進めることも可能である。

【0047】

また、タール含有ガスの発生方法としては、石炭を原料とする場合には一般にコークス炉が用いられ、バイオマスを原料とする場合には外熱式ロータリーキルン炉や移動床炉、流動床炉などを用いることができるが、特にこれらに限定するものではない。

【0048】

ここで、炭素質原料を熱分解又は部分酸化して生成されるタール含有ガスが、コークス炉から排出される高温のコークス炉ガスのような硫化水素濃度が非常に高いタール含有ガスでも本発明によりガス中のタールを改質してガス化することができる。ここで熱分解又は部分酸化とは、具体的には乾留、又は炭素質原料をガス化するために一部のみ酸化させて、タール含有ガスを製造することを言う。現在のコークス炉では、炉内に原料の石炭を充填後、加熱・乾留してコークスを製造するが、図1に示すように、付随して発生するコークス炉ガスは炉頂部の上昇管1と呼ばれる部分から安水2（アンモニア水）を噴霧して冷却後、集気管であるドライメン4に集められる。しかしながら、ガス成分はコークス炉3の上昇管1で800℃程度の顕熱を保有しているにもかかわらず、安水2噴霧後には100℃以下まで急冷されてしまい、その顕熱を有効に利用できていないため、このガス顕熱を有効に利用し且つタール等重質炭化水素成分を水素、一酸化炭素、メタン等軽質炭化水素などの燃料成分に転換できれば、エネルギー増幅に繋がるばかりでなく、そこで生成される還元性ガス体積が大幅に増幅されることにより、例えば鉄鉱石に接触させて還元鉄を製造するプロセスが可能となれば、現在鉄鉱石をコークスにより還元する高炉プロセスで発生する二酸化炭素排出量を大幅に削減できる可能性がある。本発明によれば、コークス炉

で発生する顕熱を保有するコークス炉ガスを、本発明の製造方法で製造した改質用触媒と接触させて、ガス顕熱を有効に利用して改質を行い、水素、一酸化炭素、メタン等軽質炭化水素などの燃料成分に転換させることが可能である。

【0049】

また、本発明の改質用触媒は、硫化水素雰囲気下でも安定して改質反応が進行するが、ガス中の硫化水素濃度は低ければ低いほど被毒されないため好ましいが、4000ppm以下の濃度が好ましい。さらに3000ppm以下の濃度がより好ましい。

【0050】

一方、触媒反応器に内蔵されるタール改質用触媒は、タールから水素、一酸化炭素、メタンを主体とする軽質化学物質への転換時に触媒表面上に析出する炭素、もしくは前記熱分解工程で得られた熱分解ガス中に含まれる硫黄成分が触媒に吸着することで、触媒が性能劣化する。そこで、劣化した触媒を再生する方法として、触媒反応器へ水蒸気を導入し、水蒸気と炭素の反応により触媒表面の炭素を除去、もしくは、水蒸気と硫黄の反応により触媒に吸着した硫黄を除去することで、触媒を再生することが可能となる。また、水蒸気の一部または全部を空気に変えて導入することで、空気中の酸素と炭素の燃焼反応により触媒表面の炭素を除去、もしくは酸素と硫黄の反応により触媒に吸着した硫黄を除去することで、触媒を再生することも可能となる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0052】

(実施例1)

硝酸ニッケルと硝酸マグネシウムを各金属元素のモル比が1:9になるように精秤して、60℃の加温で混合水溶液を調製したものに、60℃に加温した炭酸カリウム水溶液を加えて、ニッケルとマグネシウムを水酸化物として共沈させ、スターラーで十分に攪拌した。その後、60℃に保持したまま一定時間攪拌を続けて熟成を行った後、吸引ろ過を行い、80℃の純水で十分に洗浄を行った。洗浄後に得られた沈殿物を120℃で乾燥し粗粉碎した後、空气中600℃で焼成（か焼）したものをビーカーに入れ、アルミナゾルを加えて攪拌羽を取り付けた混合器で十分混合したものをなすフラスコに移してロータリーエバポレーターに取り付け、攪拌しながら吸引することで、水分を蒸発させた。なすフラスコ壁面に付着したニッケルとマグネシウムとアルミナの混合物を蒸発皿に移して120℃で乾燥、600℃でか焼後、粉末を圧縮成形器を用いて3mmφの錠剤状にプレス成型し、錠剤成型体を得た。その成型体を空气中1100℃で焼成を行い、 $\text{Ni}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{O}$ にアルミナが50質量%混合した触媒成型体を調製した。その成型体を木屋式硬度計で計測したところ、180Nの高い強度を保持することが分かった。

【0053】

この触媒を60cc用い、SUS製反応管の中央に位置するよう石英ウールで固定し、触媒層中央位置に熱電対を挿入し、これら固定床反応管を所定の位置にセットした。

【0054】

改質反応を始める前に、まず反応器を窒素雰囲気下で800℃まで昇温した後、水素ガスを100cc/min流しながら30分間還元処理を行った。その後、コークス炉ガスの模擬ガスとして水素：窒素=1：1、 H_2S を表1に示す濃度、トータルで125cc/minになるよう各ガスを調整して導入し、常圧下、表1に示す各温度で反応評価した。また石炭乾留時発生タールの模擬物質として、タール中にも実際に含まれ且つ常温で粘度の低い液体物質である1-メチルナフタレンを代表物質として用い、精密ポンプで0.025g/minの流量で反応管へ導入した。また、 $(\text{H}_2\text{Oモル数}) / (\text{上記1-メチルナフタレンの炭素モル数}) = 3$ となるよう、純水を精密ポンプで0.1g/minの流量で反応管へ導入した。出口から排出された生成ガスを室温トラップ、水温トラップを経由させて、各々ナフタレン、水分を除去した後、ガスクロマトグラフィー（ヒューレットパッカード製HP6890）に注入してTCD、FID分析を行った。

改質反応の反応度合（メチルナフタレンの分解率）は、メタン選択率、CO選択率、CO₂選択率、触媒上に堆積した炭素析出率で判断した。それらは出口ガス中の各成分濃度より、以下の式で算出した。

【0055】

メタン選択率(%) = (CH₄の体積量) / (供給されたメチルナフタレンのC供給量) × 100

CO選択率(%) = (COの体積量) / (供給されたメチルナフタレンのC供給量) × 100

CO₂選択率(%) = (CO₂の体積量) / (供給されたメチルナフタレンのC供給量) × 100

炭素析出率(%) = (析出炭素重量) / (供給されたメチルナフタレンのC供給量) × 100

【0056】

また、合わせて入口水素ガス体積に対する出口水素ガス体積の比（水素増幅率）も併記した。 10

【0057】

【表1】

No.	1	2	3	4	5
反応温度(°C)	600	700	800	900	1000
H ₂ S濃度(ppm)	2000	2000	2000	2000	2000
メタン選択率(%)	3.9	3.0	2.3	0.4	0.2
CO選択率(%)	2.3	14.0	54.6	62.7	66.4
CO ₂ 選択率(%)	6.6	11.7	20.4	28.3	27.0
炭素析出率(%)	12.6	13.3	10.4	1.5	0.2
水素増幅率(-)	1.3	1.4	2.0	2.2	2.3
分解率(%)	25.4	42.0	87.7	92.9	93.8

20

【0058】

表1のNo.1~5の結果、H₂S濃度が2000ppmという高濃度に含まれる雰囲気下でも、模擬タールであるメチルナフタレンの分解反応が進んでおり、本製造方法で作成した触媒は耐硫黄被毒性に強いことを示唆している。また、特に反応温度の上昇に伴い分解率（メタン選択率+CO選択率+CO₂選択率+炭素析出率）が高く、硫黄被毒性が高く炭素析出性の高い過酷な状況下であってもメチルナフタレンの分解反応が進行していることがわかる。また、模擬タールの分解率の上昇に伴い、水素増幅率も上昇したことから、メチルナフタレンを構成する炭素と結合した水素が触媒による分解に伴って水素分子に変換されたと考えられる。また、炭素析出率は比較的低い数値であり、温度が上昇するほど低くなる。また、全体の改質反応も800℃以上の高温領域で効率的に進行し、温度が上昇するほど分解率が上昇することが判明した。 30

【0059】

（実施例2）

実施例1と同一の触媒を、950℃で焼成し、30cc用いる他は全て実施例1と同じ方法とし、表2の条件下で触媒活性を評価した。その結果を表2に示す。 40

【0060】

【表 2】

No.	6	7	8	9	10	11
反応温度 (°C)	600	700	800	900	800	800
H ₂ S濃度 (ppm)	2000	2000	2000	2000	20	200
メタン選択率 (%)	2.7	2.2	2.4	0.1	1.2	1.5
CO選択率 (%)	2.5	7.2	31.2	60.7	55.4	48.4
CO ₂ 選択率 (%)	9.1	10.8	27.9	26.8	31.9	28.7
炭素析出率 (%)	3.7	6.7	11.5	3.5	2.0	7.4
水素増幅率 (-)	1.1	1.2	1.7	1.9	2.3	2.2
分解率 (%)	18.0	26.9	73.0	91.1	90.5	86.0

【0061】

表2のNo.6～9の結果、H₂S濃度が2000ppmの高濃度雰囲気下では、900℃まで温度が上がるほど模擬タールの改質活性が上昇し、分解率が向上した。また、反応温度が同一でH₂S濃度の異なるNo.8,10,11の結果を比較すると、濃度が高くなるほど模擬タールの分解率は低下する傾向にあるが、H₂S濃度が2000ppmであっても800℃で分解率が71%と高い活性を示すことがわかった。

【0062】

また、反応後の触媒の広角X線回折によるNi(200)ピークからのNi粒の大きさの評価を以下のようにして行った。まず、材料を粉末試料用ホルダーにセットした後、Rigaku製RINT 1500を用い、40kV,150mAの出力でCuKα線を発生させ、モノクロメーターを黒鉛とし、発散スリット及び散乱スリットを1°、受光スリットを0.15mm、モノクロ受光スリットを0.8mmとして、サンプリング幅0.01deg、スキャン速度を2deg/minの条件で測定した。測定プロファイルの中で、特に2θが約52deg近辺に現れるNi(200)ピークについて、ピークトップの半分の高さの位置でのピーク幅（半値幅）を計測し、その値から以下のScherrerの式を用いて算出した。

$$D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

【0063】

ここで、 D_{hkl} は結晶粒の大きさのため、Ni(200)回折線で評価すれば、Niの結晶粒の大きさを表すことになる。Kは定数だが下記に示すようにβに半値幅を用いることから0.9とした。λは測定X線波長であり、本測定では1.54056Åであった。またβは結晶粒の大きさによる回折線の広がりであり、上記半値幅を用いた。θはNi(200)回折線のブラッグ角である。

【0064】

本手法により、本試験に用いた触媒を粉碎し、図3に示す広角X線回折によるNi(200)ピークから求めたNi粒は17nmと算出され、非常に微細なNi粒が析出していると評価され、これが高い改質活性且つ高い耐炭素析出性を発現した要因であると考えられる。

【0065】

(実施例3)

ニッケルとマグネシウムの酸化物のうち、ニッケルとマグネシウムとアルミナの質量%が表3になるように調製する他は実施例1と同様に触媒を調製した。アルミナが20質量%の場合には、強度は100～120Nであったが、50質量%の場合には、強度は160～200N、80質量%の場合には、強度は180～240Nとアルミナ添加量に伴い強度が増加し、いずれの場合にも比較的高い強度を有すると評価された。また実験条件としては、反応温度800℃、H₂S濃度2000ppm、常圧下で実施例1のNo.3の条件で評価した。その結果を表3、4に示す。

【0066】

【表 3】

No.	12	13	14	15	16	17	18	19
Ni (質量%)	0.5	1	5	10	12	15	17	25
Mg (質量%)	12	11	10	5	3	25	17	11
アルミ (質量%)	80	80	80	80	80	50	50	50
メタン選択率 (%)	1.1	1.6	2.5	2.3	2.3	2.4	2.7	3.4
CO選択率 (%)	6.5	18.4	32.2	42.5	43.1	50.1	49.6	48.5
CO ₂ 選択率 (%)	11.3	17.7	31.7	24.3	25.8	21.3	21.6	21.8
炭素析出率 (%)	10.5	11.8	12.3	13.1	13.8	15.7	16.2	17.5
水素増幅率 (-)	1.2	1.4	1.7	1.8	1.9	2.1	2.1	2.2
分解率 (%)	29.4	49.5	78.7	82.2	85.0	89.5	90.1	91.2

10

【0067】

【表 4】

No.	20	21	22	23	24
Ni (質量%)	1	5	35	50	55
Mg (質量%)	47	45	22	15	6
アルミ (質量%)	20	20	20	20	20
メタン選択率 (%)	1.5	2.4	4.2	5.1	5.2
CO選択率 (%)	17.8	32.7	47.4	46.2	47.2
CO ₂ 選択率 (%)	17.6	30.2	22.8	24.3	20.0
炭素析出率 (%)	10.2	10.8	17.6	18.3	22.1
水素増幅率 (-)	1.4	1.6	2.2	2.3	2.4
分解率 (%)	47.1	76.1	92.0	93.9	94.5

20

30

【0068】

表3、表4の結果、主活性成分であるNi質量が小さいもののほどメチルナフタレンの分解率は低く、水素増幅率も低くなり、Ni質量が1質量%を下回るNo.12の場合には、分解率、水素増幅率共に低い結果となった。一方、Ni質量が大きくなるほど分解率、水素増幅率も高くなった。しかし、Ni質量が50質量%を超えるNo.24の場合には、炭素析出量が多い結果となった。またNo.13とNo.20やNo.14とNo.21を比較すると、ほぼ同等のNi質量であってもアルミナ質量の違いにより、アルミナ成分が多い方が触媒活性は高かった。これは、アルミナ成分がニッケルマグネシア化合物相を微細に分断して還元時に析出するNi金属粒子のサイズが小さくなり反応表面積が大きくなったためと予想される。またMg質量が大きいもののほど炭素析出率が低く、Mg質量が5質量%を下回るNo.16の場合では、炭素析出量が高くなった。さらに、アルミナの質量が10%の化合物を調製したところ、いずれの組成でも50~80Nどまりで低い圧壊強度しか得られなかった。

40

【0069】

(実施例 4)

反応温度800℃、H₂S濃度2000ppm、反応時にH₂O、CO₂及びO₂を表5に示した各条件になるように導入したほかは実施例1と同様に触媒調製、評価を行った。その結果を表5に示す。尚、ここでH₂O/C、CO₂/C及びO₂/CのCは供給されたメチルナフタレンのC供給量を示す

50

。
【0070】
【表5】

No.	25	26	27	28
H ₂ O/C (-)	3	3	3	3
CO ₂ /C (-)	1	2	0	1
O ₂ /C (-)	0	0	0.5	0.5
メタン選択率 (%)	2.1	2.0	1.9	1.7
CO選択率 (%)	51.7	52.5	47.7	49.4
CO ₂ 選択率 (%)	23.1	21.6	32.1	31.5
炭素析出率 (%)	13.0	14.3	10.2	10.5
水素増幅率 (-)	2.1	2.2	2.2	2.3
分解率 (%)	89.9	90.4	91.9	93.1

10

【0071】

表4の結果、外部からH₂OやCO₂やO₂を導入することにより、実施例1のNo.3の結果と比較すると、改質反応が進むことが確認された。尚、O₂を導入する場合、H₂Oによるスチー

20

【0072】

(実施例5)

コークス炉をシミュレートできるバッチ炉に実際のコークス炉で使用している装入炭を80kg充填し、実コークス炉に合わせて800℃に昇温して、実コークス炉ガス及び随伴する実タールを発生させた。その際のタール含有ガス中のタールは、約0.04g/Lであった。そのガスを吸引ポンプで捕集し、実験に用いた。反応温度800℃になるよう昇温した電気炉内部に反応管を配置してその中央部に実施例1と同様の製造方法によりNi_{0.1}Mg_{0.9}Oにアルミナが50質量%混合した酸化物をリング状に成型したもの（強度は約200N）を設置し、水素を10NL/minで2時間還元後、バッチ炉から捕集したガスを触媒層へ流すことにより、実コークス炉ガス及び随伴実タルの触媒分解活性を5時間継続して評価した。入口ガス流量は約10NL/minで、触媒充填量は約1Lであった。尚、入口ガス組成は実コークス炉ガスとほぼ同じ組成であることをガスクロマトグラフィーで確認した。また、そのガス中には硫化水素が2400～2500ppm含まれていることを確認した。ガス中のタール濃度は、以下の方法で評価した。すなわち、触媒層の入口と出口部に取り付けた開閉可能なコックに、予め真空状態にした1Lの真空捕集瓶を取り付けてコックを開くことにより、各々のガスを捕集する。そして、捕集瓶内をジクロロメタンで洗浄し、常温でジクロロメタンを完全に除去した後の液体成分の質量を定量した。そして、タール分解率は、前記手法で捕集した触媒層入口ガス中タール成分の質量に対する触媒層出口ガス中タール成分の質量の割合から求めた。その結果、タール分解率は反応開始後2時間経過時で88%、水素増幅率は5時間平均で2.2まで到達した。

30

40

【0073】

(実施例6)

実施例1のNo.3の条件で8hr継続して反応を進行させた後、原料の投入を停止し、キャリアガスとしてN₂ 60cc/min、H₂Oをガス換算で60cc/minの状況下で触媒層温度を800℃にして5hr保持して触媒上に堆積した炭素や硫黄を除去した後、新たに実施例1と同じ条件で原料の投入を開始したところ、再生前の9割以上の活性を示すことが確認された。また本試験における改質後のガス中の水素濃度も高く、水素、一酸化炭素、メタンが主成分のガスに変換されたことが確認された。

50

【0074】

(実施例7)

実施例6と同様、実施例1のNo.3の条件で8hr継続して反応を進行させた後、原料の投入を停止し、キャリアガスとして N_2 60cc/min、空気60cc/minの状況下で触媒層温度を800℃にして2hr保持して触媒上に堆積した炭素や硫黄を除去した後、新たに実施例1と同じ条件で原料の投入を開始したところ、再生前の9割以上の活性を示すことが確認された。また本試験における改質後のガス中の水素濃度も高く、水素、一酸化炭素、メタンが主成分のガスに変換されたことが確認された。

【0075】

(実施例8)

図2に示されるロータリーキルン7を乾留炉として800℃に昇温した後、石炭塊(5cm以下に分級)を充填したホッパー5から定量供給機6を用い、ロータリーキルン7の中に20kg/hの供給速度で石炭塊を導入してタールを含有する乾留ガスを発生させ、誘引通風機11によりガス流量約 $10Nm^3/h$ になるように流量を調整した状態で、そのタール含有ガス(乾留ガス)を実施例1と同じ触媒組成で外径15mmφ、内径5mmφ、高さ15mmのリング状成型触媒を充填、約800℃に保温した触媒塔8へ導入し、触媒と接触させることにより、タール含有ガスの触媒分解活性を8時間継続して評価した。その後、改質ガスをスクラバー9で水冷、油バブラー10で除塵した後、フレアスタック12で燃焼放散させた。尚、原料投入前に水素 $5Nm^3/h$ で30分間還元処理を行った。入口ガス流量は約 $10Nm^3/h$ で、触媒充填量は約15Lであった。その際のタール含有ガス中のタールは、約60g/ Nm^3 であった。尚、入口ガス組成は実コークス炉ガスとほぼ同じ組成であることをガスクロマトグラフィーで確認した。また、そのガス中には、原料である石炭に含まれている約6%の水分が揮発し、水蒸気となって含まれていた。さらに、そのガス中には硫化水素が2000~2500ppm含まれていることを確認した。ガス中のタール濃度は、触媒層の入口と出口からガスを一定時間吸引してジクロロメタンを充填した五連式インピンジャーを通してガス中のタール成分を捕集した後、ジクロロメタンを除去後の常温で液体の成分を定量することにより評価した。そして、タール分解率は、前記手法で捕集した触媒層入口ガス中タール成分の質量に対する触媒層出口ガス中タール成分の質量の割合から求めた。その結果、タール分解率は反応開始後3時間経過時で約81%、水素増幅率は8時間平均で2.3まで到達し、ベンチプラント規模でのタール含有ガスの触媒ドライガス化反応が進行していることを検証した。

【0076】

(実施例9)

実施例8と同一の設備を用い、その中に10kg/hの供給速度で建築廃材チップ(5cm以下に分級)を供給して800℃に保持したロータリーキルン7で乾留することによりバイオマスタール含有ガス(乾留ガス)を発生させ、そのタール含有ガスを実施例3のNo.18と同じ組成の他は実施例8と同じ成型触媒を充填、約800℃に保温した触媒塔へ導入し、触媒と接触させることにより、タール含有ガスの触媒分解活性を8時間継続して評価した。尚、原料投入前に水素 $5Nm^3/h$ で30分間還元処理を行った。入口ガス流量は約 $10Nm^3/h$ で、触媒充填量は約15Lであった。その際のバイオマスタール含有ガス中のタールは、約10g/ Nm^3 であった。尚、入口ガス組成はコークス炉ガスに近く、水素、CO、メタン、 CO_2 を主成分とする組成であることをガスクロマトグラフィーで確認した。また、そのガス中には、原料である建築廃材に含まれている約16%の水分が揮発し、水蒸気となって含まれていた。さらに、そのガス中には硫化水素が約25ppm含まれていることを確認した。尚、タール分解率は、実施例8と同様の手法により触媒層の入口と出口からタール含有ガス中タール成分を捕集し、タール分を定量することにより評価した。その結果、タール分解率は反応開始後3時間経過時で94%、水素増幅率は8時間を通して約6で安定に推移し、ベンチプラント規模でのバイオマスタール含有ガスの触媒ドライガス化反応が安定して進行していることを検証した。

【0077】

(実施例10)

10

20

30

40

50

実施例 8 と同一の設備を用い、その中に10kg/hの供給速度でスーパーマーケット等から集められた食品廃棄物の乾燥塊（5cm以下に分級）を供給して800℃に保持したロータリーキルン7で乾留することによりバイオマスタール含有ガス（乾留ガス）を発生させ、そのタール含有ガスを実施例 3 のNo.18と同じ組成の他は実施例 8 と同じ成型触媒を充填、約800℃に保温した触媒塔へ導入し、触媒と接触させることにより、タール含有ガスの触媒分解活性を8時間継続して評価した。尚、原料投入前に水素5Nm³/hで30分間還元処理を行った。入口ガス流量は約10Nm³/hで、触媒充填量は約15Lであった。その際のバイオマスタール含有ガス中のタールは、約23g/Nm³であった。尚、入口ガス組成はコークス炉ガスに近く、水素、CO、メタン、CO₂を主成分とする組成であることをガスクロマトグラフィーで確認した。また、そのガス中には、原料である食品廃棄物の乾燥品及び建築廃材の混合品に含まれている約30%の水分が揮発し、水蒸気となって含まれていた。さらに、そのガス中には硫化水素が約400ppm含まれていることを確認した。尚、タール分解率は、実施例 8 と同様の手法により触媒層の入口と出口からタール含有ガス中タール成分を捕集し、タール分を定量することにより評価した。その結果、タール分解率は反応開始後3時間経過時点で88%、水素増幅率は反応初期から徐々に硫黄被毒により低下したが、反応開始後4hr以降約4強で安定に推移し、ベンチプラント規模でのバイオマスタール含有ガスの触媒ドライガス化反応が安定して進行していることを検証した。

10

【0078】

(実施例 11)

実施例 8 と同一の設備を用い、その中に10kg/hの供給速度で、実施例 10 と同一の食品廃棄物の乾燥塊（5cm以下に分級）と建築廃材チップ（5cm以下に分級）を重量比で1：2に混合したものを供給して800℃に保持したロータリーキルン7で乾留することによりバイオマスタール含有ガス（乾留ガス）を発生させ、そのタール含有ガスを実施例 3 のNo.18と同じ組成の他は実施例 8 と同じ成型触媒を充填、約800℃に保温した触媒塔へ導入し、触媒と接触させることにより、タール含有ガスの触媒分解活性を8時間継続して評価した。尚、原料投入前に水素5Nm³/hで30分間還元処理を行った。入口ガス流量は約10Nm³/hで、触媒充填量は約15Lであった。その際のバイオマスタール含有ガス中のタールは、約14g/Nm³であった。尚、入口ガス組成はコークス炉ガスに近く、水素、CO、メタン、CO₂を主成分とする組成であることをガスクロマトグラフィーで確認した。また、そのガス中には、原料である食品廃棄物の乾燥品及び建築廃材の混合品に含まれている約20%の水分が揮発し、水蒸気となって含まれていた。さらに、そのガス中には硫化水素が約200ppm含まれていることを確認した。尚、タール分解率は、実施例 8 と同様の手法により触媒層の入口と出口からタール含有ガス中タール成分を捕集し、タール分を定量することにより評価した。その結果、タール分解率は反応開始後3時間経過時点で87%、水素増幅率は反応初期から徐々に硫黄被毒により低下したが、反応開始後4hr以降約4.4で安定に推移し、ベンチプラント規模でのバイオマスタール含有ガスの触媒ドライガス化反応が安定して進行していることを検証した。

20

30

【0079】

(実施例 12)

実施例 8 で8時間改質した後、原料である石炭の供給を停止し、窒素で系内をパージした後、800℃で保持されたロータリーキルン7の入口付近に設置したガス取り込み口より空気を吸い込み、ロータリーキルンで加熱された空気を触媒塔へ約10hr導入することで、改質後の触媒表面上に堆積した析出炭素及び吸着硫黄を酸化除去し、再生した。その後、酸素分を追い出すために窒素で系内をパージした後、再度水素5Nm³/hで30分間還元処理を行った後、原料を同一速度で供給し、触媒と接触させることにより、タール含有ガスの触媒分解活性を8時間継続して評価した。その結果、再生後のタール分解率、水素増幅率は再生前と同様の数値が得られ、空気燃焼による触媒の再生が十分行われたことが検証された。また、このタール含有ガスの触媒分解、その後の触媒再生を5回繰返し行っただが、水素増幅率は再生前と同様の安定した結果が得られ、長期で運転できることがわかった。

40

【0080】

50

(実施例 1 3)

実施例 9 で 8 時間改質した後、原料である建築廃材チップの供給を停止し、実施例 1 2 と同様に窒素で系内をパージした後、800℃で保持されたロータリーキルン 7 入口付近に設置したガス取り込み口より空気を吸い込み、ロータリーキルンで加熱された空気を触媒塔へ約 10hr 導入することで、改質後の触媒表面上に堆積した析出炭素及び吸着硫黄を酸化除去し、再生した。その後、酸素分を追い出すために窒素で系内をパージした後、再度水素 5Nm³/h で 30 分間還元処理を行った後、原料を実施例 9 と同一速度で供給し、触媒と接触させることにより、タール含有ガスの触媒分解活性を 8 時間継続して評価した。その結果、再生後のタール分解率、水素増幅率は再生前と同様の数値が得られ、建築廃材チップの場合にも空気燃焼による触媒の再生が十分行われたことが検証された。また、このバイオマス

10

【0081】

(実施例 1 4)

実施例 1 0 で 8 時間改質した後、原料である食品廃棄物乾燥塊の供給を停止し、実施例 1 2 と同様に窒素で系内をパージした後、800℃で保持されたロータリーキルン 7 入口付近に設置したガス取り込み口より空気を吸い込み、ロータリーキルンで加熱された空気を触媒塔へ約 10hr 導入することで、改質後の触媒表面上に堆積した析出炭素及び吸着硫黄を酸化除去し、再生した。その後、酸素分を追い出すために窒素で系内をパージした後、再度水素 5Nm³/h で 30 分間還元処理を行った後、原料を実施例 1 0 と同一速度で供給し、触媒と接触させることにより、タール含有ガスの触媒分解活性を 8 時間継続して評価した。その結果、再生後のタール分解率、水素増幅率は再生前と同様の数値が得られ、食品廃棄物乾燥塊の場合にも空気燃焼による触媒の再生が十分行われたことが検証された。また、このバイオマス

20

【0082】

(実施例 1 5)

実施例 1 1 で 8 時間改質した後、原料である食品廃棄物乾燥塊と建築廃材チップ混合品の供給を停止し、実施例 1 2 と同様に窒素で系内をパージした後、800℃で保持されたロータリーキルン 7 入口付近に設置したガス取り込み口より空気を吸い込み、ロータリーキルンで加熱された空気を触媒塔へ約 10hr 導入することで、改質後の触媒表面上に堆積した析出炭素及び吸着硫黄を酸化除去し、再生した。その後、酸素分を追い出すために窒素で系内をパージした後、再度水素 5Nm³/h で 30 分間還元処理を行った後、原料を実施例 1 1 と同一速度で供給し、触媒と接触させることにより、タール含有ガスの触媒分解活性を 8 時間継続して評価した。その結果、再生後のタール分解率、水素増幅率は再生前と同様の数値が得られ、食品廃棄物乾燥塊と建築廃材チップ混合品の場合にも空気燃焼による触媒の再生が十分行われたことが検証された。また、このバイオマス

30

【0083】

(比較例 1)

実施例 1 と同じ実験手法で実施例 2 の No.8 の条件で、触媒として工業触媒の一つであるズードケミー製ナフサ一次リフォーミング触媒 (SC11NK; Ni-20 質量% 担持アルミナ成型品) (強度は 500N と高い) で改質試験を行ったところ、メタン選択率が 2.5%、CO 選択率が 4.2%、CO₂ 選択率が 5.9%、炭素析出率が 32.8%、分解率 45.4%、水素増幅率が 1.3 となった。

40

【0084】

従って、工業触媒は強度は非常に高いものの、メチルナフタレンのガス成分への変換率が低い (12.6%) 一方、炭素析出率が非常に高い結果となった。炭素析出率が非常に高いため、触媒寿命が短い恐れが十分あり、また例え、反応後に再生処理を行ったとしても、

50

高温または長期間酸化処理を行う必要があるために、その際の大きな燃焼熱により触媒活性粒子がシンタリングを引き起こして、再生後の性能がさらに低くなると予想される。

【0085】

(比較例2)

実施例4と同じ試験設備を用い、実施例5と同じ条件で比較例1で用いた工業触媒 (SC11N K) を反応管に設置して評価を行った。その結果、タール分解率は反応開始後2時間経過時点で22%にとどまり、水素増幅率も5時間平均で約1.5となり、工業触媒は実コークス炉ガス、実タール下での評価でもタール分解率が低いことが判明した。

【0086】

(比較例3)

実施例1と同様にしてニッケルとマグネシウムの沈殿物を調製した後、ろ過、洗浄、乾燥した後、空气中950℃で20時間焼成を行い、ニッケルとマグネシアの化合物を得た。その後、シリカゾルを触媒中のSiO₂が50質量%の割合になるように添加し、スラリーを調製した。その後平均粒径が約50μmになるような条件で噴霧乾燥を行い、そこで得られた粉末を空气中950℃で焼成を行った。さらに、得られた固溶体酸化物を実施例1と同じ実験手法で成型、焼成した後、実施例2のNo.8と同じ条件で活性評価を行った。その結果、触媒活性はメチルナフタレンの分解率が15%程度どまりで非常に低く、水素増幅率も1.0と全く増幅しない結果となり、強度が低く、触媒活性も低いことが判明した。

【0087】

(比較例4)

実施例1と同様にしてニッケルとマグネシウムの沈殿物を調製した後、ろ過、洗浄、乾燥した後、空气中950℃で焼成を行い、ニッケルとマグネシアの化合物を得た。その後、アルミナ粉末を50wt%になるように秤量し、両者を乳鉢を用いて物理的に混合した。その混合物を実施例1と同じ実験手法で成型、焼成した後、強度及び実施例2のNo.8と同じ条件で活性評価を行った。その結果、触媒活性はメチルナフタレンの分解率が66.7%程度、水素増幅率も1.6と中程度の触媒活性を示したが、強度が40Nどまりであり、実用上適用困難な強度であることが判明した。

【0088】

(比較例5)

非特許文献1や特許文献8などで公開されているように、ニッケルとマグネシウム及びアルミニウムを含んだ水溶液から沈殿剤により沈殿物を作成、焼成する製法で調製した。即ち、硝酸ニッケルと硝酸マグネシウムと硝酸アルミニウムを、ニッケルとマグネシウムの金属元素のモル比が実施例1と同じ1:9になるようにし、アルミナとして50wt%になるように計算して精秤し、60℃の純水に混合した混合溶液を調製したものに、実施例1と同様60℃に加温した炭酸カリウム水溶液を加え、スターラーで十分に攪拌した。その後、60℃に保持したまま一定時間攪拌を続けて熟成を行った後、吸引ろ過を行い、80℃の純水で十分に洗浄した。その後、この沈殿物を蒸発皿に移して120℃で乾燥、乳鉢で粉碎後、粉末を圧縮成型器を用いて実施例1と同様にプレス成型し、錠剤成型体を得た。その成型体を、空气中、1100℃で焼成を行って触媒成型体を調製した。これを用いて実施例2のNo.8と同じ条件で活性評価を行った。その結果、触媒活性はメチルナフタレンの分解率が62.6%程度(内、炭素析出率が19.9%)、水素増幅率は1.6と中程度の触媒活性しか示さず、炭素析出量が非常に多いことが判明した。

また、実施例2と同様の手法で、反応後の触媒を粉碎し、図4に示す広角X線回折によるNi(200)ピークから求めたNi粒は35nmと算出され、本手法で調製された化合物からはNiが微細に析出することができないために、炭素析出量が多く、また改質活性も低い結果になったと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】コークス炉からコークス炉ガスが排出される部分を示した図である。

【図2】実施例における石炭乾留プロセスとそこで発生するタール含有ガスを触媒を用い

10

20

30

40

50

て改質するプロセスを説明する図である。

【図 3】 実施例 2 で反応した後の触媒の Ni (200) ピークに相当する部分の広角 X 線回折図である。

【図 4】 比較例 5 で反応した後の触媒の Ni (200) ピークに相当する部分の広角 X 線回折図である。

【符号の説明】

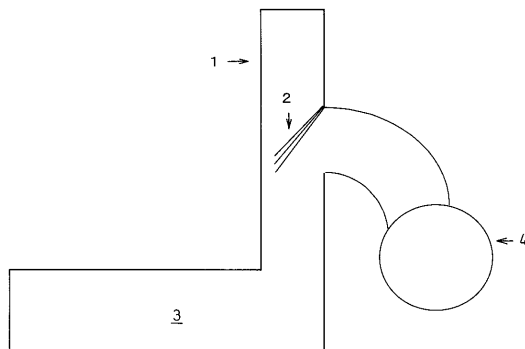
【0 0 9 0】

- 1 上昇管
- 2 安水
- 3 コークス炉
- 4 ドライメーン
- 5 原料ホッパー
- 6 定量供給機
- 7 外熱式ロータリーキルン
- 8 触媒塔
- 9 水スクラバー
- 10 油バブラー
- 11 誘引通風機
- 12 フレアスタック

10

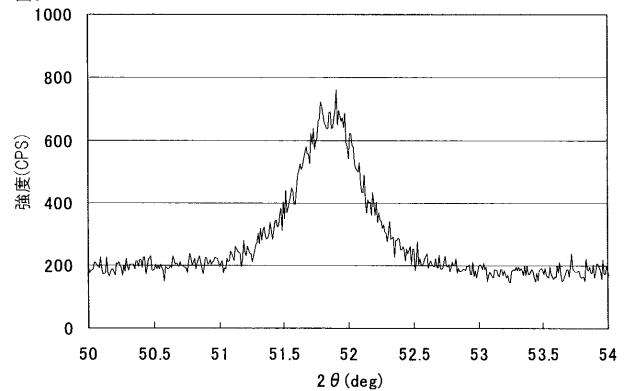
【図 1】

図1



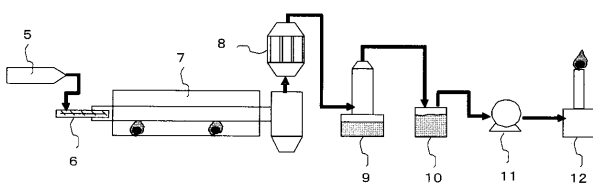
【図 3】

図3



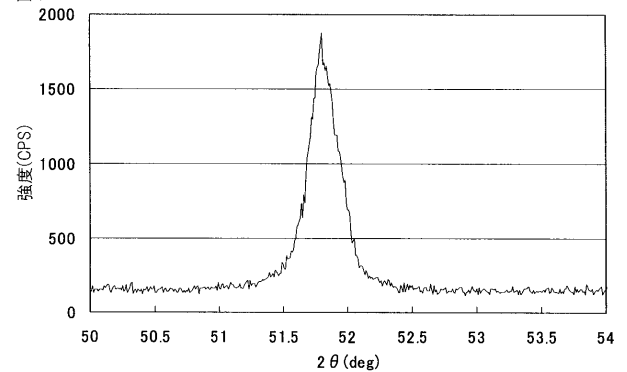
【図 2】

図2



【図 4】

図4



【手続補正書】

【提出日】平成21年4月20日(2009.4.20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル化合物とマグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を添加して、ニッケルとマグネシウムを共沈させて沈殿物を生成し、当該沈殿物を乾燥及び焼成してニッケルとマグネシウムの酸化物を生成し、当該酸化物に、アルミナ粉末と水、または、アルミナゾルを加えて混合して混合物を生成し、当該混合物を少なくとも乾燥及び焼成して触媒を製造することを特徴とするタール含有ガスの改質用触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記混合物を乾燥及び焼成、又は乾燥、か焼、粉碎、成型及び焼成して触媒を製造することを特徴とする請求項 1 記載のタール含有ガスの改質用触媒の製造方法。

【請求項 3】

前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～50質量%、マグネシウム含有量において5～45質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のタール含有ガスの改質用触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～35質量%、マグネシウム含有量において10～25質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のタール含有ガスの改質用触媒の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに 1 項に記載の製造方法で製造されるタール含有ガスの改質用触媒を用いたタール含有ガスの改質方法。

【請求項 6】

前記タール含有ガス改質用触媒の存在下又は還元後の前記触媒の存在下において、炭素質原料を熱分解した際に発生するタール含有ガス中の水素、二酸化炭素、及び水蒸気を接触させて、前記タール含有ガス中のタールを改質してガス化することを特徴とする請求項 5 に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 7】

前記熱分解した際に発生するタール含有ガスに、外部から水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかを接触させて、前記タール含有ガスを改質してガス化することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 8】

前記水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかに、更に酸素含有ガスを加えて、タール含有ガスに接触させることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 9】

前記タール含有ガスが、硫化水素を20ppm以上含むタール含有ガスであることを特徴とする請求項 5～8 のいずれか 1 項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 10】

前記タール含有ガスが、石炭を乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする請求項 5～9 に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 11】

前記タール含有ガスがコークス炉から排出されるコークス炉ガスであることを特徴とする請求項5～9のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項12】

前記タール含有ガスが、木質系バイオマス、食品廃棄物系バイオマスの少なくともいずれかを乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする請求項5～9のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項13】

前記タール含有ガス改質用触媒に前記タール含有ガスを600～1000℃で接触させることを特徴とする請求項5～12のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項14】

請求項5～13のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法の実施により、前記触媒が、炭素析出、硫黄被毒の少なくともいずれかにより性能劣化した場合に、前記触媒に水蒸気、または空気の少なくともいずれかを接触させて、前記触媒を再生することの特徴とするタール含有ガスの改質用触媒の再生方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

(8) 前記水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかに、更に酸素含有ガスを加えて、タール含有ガスに接触させることを特徴とする(6)又は(7)に記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

(9) 前記タール含有ガスが、硫化水素を20ppm以上含むタール含有ガスであることを特徴とする(5)～(8)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

(10) 前記タール含有ガスが、石炭を乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする(5)～(9)に記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【手続補正書】

【提出日】平成21年10月26日(2009.10.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニッケル化合物とマグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を添加して、ニッケルとマグネシウムを共沈させて沈殿物を生成し、当該沈殿物を乾燥及び焼成してニッケルとマグネシウムの酸化物を生成し、当該酸化物に、アルミナ粉末と水、または、アルミナゾルを加えて混合して混合物を生成し、当該混合物を少なくとも乾燥及び焼成して製造されるタール含有ガスの改質用触媒を用いることを特徴とするタール含有ガスの改質方法。

【請求項2】

前記混合物を乾燥及び焼成、又は乾燥、か焼、粉碎、成型及び焼成して触媒を製造することを特徴とする請求項1記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 3】

前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～50質量%、マグネシウム含有量において5～45質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする請求項1または2に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 4】

前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～35質量%、マグネシウム含有量において10～25質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする請求項1または2に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 5】

前記タール含有ガス改質用触媒の存在下又は還元後の前記触媒の存在下において、炭素質原料を熱分解した際に発生するタール含有ガス中の水素、二酸化炭素、及び水蒸気を接触させて、前記タール含有ガス中のタールを改質してガス化することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 6】

前記熱分解した際に発生するタール含有ガスに、外部から水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかを接触させて、前記タール含有ガスを改質してガス化することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 7】

前記水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかに、更に酸素含有ガスを加えて、タール含有ガスに接触させることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 8】

前記タール含有ガスが、硫化水素を20ppm以上含むタール含有ガスであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 9】

前記タール含有ガスが、石炭を乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする請求項1～8に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 10】

前記タール含有ガスがコークス炉から排出されるコークス炉ガスであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 11】

前記タール含有ガスが、木質系バイオマス、食品廃棄物系バイオマスの少なくともいずれかを乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【請求項 12】

前記タール含有ガス改質用触媒に前記タール含有ガスを600～1000℃で接触させることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のタール含有ガスの改質方法。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、炭素質原料を熱分解した際に発生する高温のタール含有ガスを改質して、水素、一酸化炭素、メタンを中心とするガスへ変換する改質用触媒を用いたタールガス化方法に関するものである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 0 8 】

本発明は、石炭やバイオマスなど炭素質原料の熱分解時に発生する粗（未精製）ガスが有する顕熱に着目すると共に、粗ガスに含有・随伴する高温タールの高い化学反応活性を利用することにより、触媒存在下で軽質化学物質へ転換し、メタン、一酸化炭素、水素等主体の燃料構成に転換する化学エネルギー転換のための粗ガスの処理に用いる、特に粗COG等の高濃度の硫化水素を含有するタール含有ガスに対しても高性能な改質用触媒のタール改質方法を提供すると共に実用化に耐え得る高強度な改質用触媒のタール改質方法を提供することを目的とする。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 9

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 3 】

(1) ニッケル化合物とマグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を添加して、ニッケルとマグネシウムを共沈させて沈殿物を生成し、当該沈殿物を乾燥及び焼成してニッケルとマグネシウムの酸化物を生成し、当該酸化物に、アルミナ粉末と水、または、アルミナゾルを加えて混合して混合物を生成し、当該混合物を少なくとも乾燥及び焼成して製造されるタール含有ガスの改質用触媒を用いることを特徴とするタール含有ガスの改質方法である。

また、

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 4 】

(2) 前記混合物を乾燥及び焼成、又は乾燥、粉碎、成型及び焼成して触媒を製造することを特徴とする(1)記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 5 】

(3) 前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～50質量%、マグネシウム含有量において5～45質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする(1)または(2)に記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【手続補正 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0016】

(4) 前記製造されたタール含有ガスの改質用触媒が、ニッケル含有量において1～35質量%、マグネシウム含有量において10～25質量%、アルミナの含有量において20～80質量%となるように製造することを特徴とする(1)または(2)に記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

(5) 前記タール含有ガス改質用触媒の存在下又は還元後の前記触媒の存在下において、炭素質原料を熱分解した際に発生するタール含有ガス中の水素、二酸化炭素、及び水蒸気を接触させて、前記タール含有ガス中のタールを改質してガス化することを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のタール改質方法である。また、

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

(6) 前記熱分解した際に発生するタール含有ガスに、外部から水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかを接触させて、前記タール含有ガスを改質してガス化することを特徴とする(1)～(5)に記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

(7) 前記水素、二酸化炭素、水蒸気の少なくともいずれかに、更に酸素含有ガスを加えて、タール含有ガスに接触させることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

(8) 前記タール含有ガスが、硫化水素を20ppm以上含むタール含有ガスであることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

(9) 前記タール含有ガスが、石炭を乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする(1)～(8)に記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

(10) 前記タール含有ガスがコークス炉から排出されるコークス炉ガスであることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

(11) 前記タール含有ガスが、木質系バイオマス、食品廃棄物系バイオマスの少なくともいずれかを乾留したときに発生する乾留ガスであることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。また、

(12) 前記タール含有ガス改質用触媒に前記タール含有ガスを600～1000℃で接触させることを特徴とする(1)～(11)のいずれかに記載のタール含有ガスの改質方法である。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

本発明で用いる製造方法で製造されたタール含有ガスの改質用触媒は、ニッケル(Ni)が、重質炭化水素をガス中に存在するかまたは外部より導入される水蒸気、水素、二酸化炭素で改質する反応を進行させる主触媒活性成分として機能する。タール含有ガス中に高濃度の硫化水素が共存した場合でも、上記ニッケル金属が触媒表面上でクラスター状に微細分散して表面積が大きく且つ還元雰囲気下では反応中に活性金属粒子が被毒を受けても新たな活性金属粒子がマトリクスから微細析出するために、硫黄被毒による活性低下の影響を受けにくいと考えられる。このマトリクス化合物から、還元雰囲気下、活性金属粒子を微細クラスター状に析出させることができる。また、縮合多環芳香族主体のタールも乾留直後の高温状態で反応性に富む状態であり、且つ微細分散して高比表面積を持った高活性なニッケル金属と接触することにより、高効率に軽質炭化水素へ変換・分解するものと考えられる。また、ニッケル元素と化合物化した成分のうち、マグネシアは塩基性酸化物であり、二酸化炭素を吸着する機能を保有することにより、主活性成分元素上での析出炭素と反応して一酸化炭素として酸化除去する役割を発揮するために、触媒表面を清浄に保ち、触媒性能を長期間安定に保持できると思われる。アルミナは、化合物マトリクスを安定に保つバインダー的機能を果たすとともに、ニッケル、マグネシウムを含む結晶相を細かく分断して、酸化物固相中で高度に分散させること等により、各結晶相から表面に析出する活性種のニッケル粒が小さく且つ高度な分散状態になるような機能を果たすものと考えられる。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

本発明で用いる改質用触媒の製造方法は、ニッケル化合物とマグネシウム化合物の溶液に沈殿剤を用いてニッケルとマグネシウムを共沈させて沈殿物を生成し、一旦乾燥、焼成

してニッケルとマグネシウムの酸化物としたものにアルミナ粉末と水またはアルミナゾルを加えたものを混合しながら水分を蒸発させて混合物を生成し、当該混合物を少なくとも乾燥及び焼成して製造される。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

本発明で用いる製造方法で製造されたタール含有ガスの改質用触媒は、単にニッケルとマグネシウムの沈殿物を形成後、焼成した粉末にアルミナ粉末を物理的に混合して成型及び焼成したものとは異なり、ニッケルとマグネシウムの沈殿物の焼成品にアルミナ粉末と水あるいはアルミナゾルを湿式混合することにより、アルミナ成分を含有した水分がニッケルとマグネシウムの沈殿物の焼成粉末同士の隙間を埋めるように十分接触した状態を形成することが可能となるため、その混合物を乾燥及び焼成、又は乾燥、か焼、成型及び焼成することで、ニッケルとマグネシウムの化合物とアルミナが均質に分布した焼結体を形成し、ニッケルマグネシア相がより一層微細化され、そこから析出するNi粒が高度に微細分散することから、高活性で炭素析出量の少ない成型物を得ることができると考えられる。さらに、このようにして調製した焼結体はニッケルとマグネシウムの化合物とアルミナが均質に分布した焼結体を形成することから、非常に強度の高い成型物を得ることができると考えられる。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

さらに、本発明で用いる改質用触媒は、主活性成分であるニッケル含有量が1～50質量%であることが好ましい。1質量%未満ではニッケルの改質性能が十分発揮されないため好ましくない。50質量%を超える場合には、マトリクスを形成するマグネシウム、アルミニウムの含有量が少ないため、触媒上に析出するニッケル金属の濃度が高く且つ粗大化しやすいため、本反応条件下では性能の経時劣化の恐れがある。またマグネシウム含有量は5～45質量%であることが好ましい。5質量%未満ではマグネシアの有する塩基性酸化物の性質を活かして炭化水素の炭素析出を抑制し、触媒性能を長期間安定に保持しにくくなる傾向があるため、5質量%以上が好ましい。45質量%を超える場合は、他のニッケル、アルミニウムの含有量が少なくなるため、触媒の改質活性を十分発揮できなくなる恐れがある。さらに、アルミナの含有量は20～80質量%であることが好ましい。20質量%未満では、ニッケルマグネシア主体のセラミックスとなり、成型した際、強度が著しく低くなるため好ましくない。80質量%を超える場合には、主活性成分であるニッケルや炭素析出を抑制するマグネシアの割合が低くなるため、触媒の改質活性を十分発揮できなくなる恐れがある。尚、本発明で用いる改質用触媒は、ニッケル含有量が1～35質量%、マグネシウム含有量が10～25質量%、アルミナ含有量が20～80質量%となるように製造することがさらに好ましい。また、ここでいうアルミナはアルミナ粉末またはアルミナゾルの状態でニッケルとマグネシウムの酸化物に加えるものであり、粉末で加える場合は可能な限り細かい粒径が好ましく、たとえば平均粒径が100マイクロメートル以下が好適であり、混合時には水などを加えてスラリー状で用いる。またアルミナゾルで加える場合は、アルミナの粒子が平均で100ナノメートル以下のものを用いるのが好適である。また各金属種の含有量を上記範囲になるように調製するためには、各出発原料を予め計算の上準備しておくことが好ましい。尚、一度触媒が狙いの成分組成となれば、それ以降はその時の配合で調製すればよい。

【手続補正 2 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 3】

ここで本発明で用いる改質用触媒は、粉体、または成型体のいずれの形態としてもよく、成型体の場合には球状、シリンダー状、リング状、ホイール状、粒状など、さらに金属またはセラミックスのハニカム状基材へ触媒成分をコーティングしたものなどいずれでもよい。また、流動床で使用する場合には、噴霧乾燥などにより成形したものなどを用いるのが良い。固定床や移動床で使用する場合には、触媒の成型方法として、造粒、押出成型、プレス成型、打錠成型等が好適に用いられるが、特にこれに制限されるものではない。

【手続補正 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 5】

本発明で用いる製造方法で得られる改質用触媒を用いたタール含有ガスの改質方法によれば、先に述べた作用効果が得られる。このタール含有ガスの改質方法では、前記触媒の存在下、又は触媒を還元した後に、炭素質原料を熱分解した際に発生するタール含有ガスに、ガス中に存在する若しくは外部より導入する水素、二酸化炭素または水蒸気を接触させて、タール含有ガス中のタールを改質してガス化する。改質用触媒は還元することが好ましいが、反応中に還元が進行するため、還元しなくても良い。従って、前記触媒の存在下、又は触媒を還元した後に、炭素質原料を熱分解した際に発生するタール含有ガスに、外部より導入する水蒸気及び空気若しくは酸素を加えた混合ガスを接触させて、タール含有ガス中のタールを改質してガス化する。ここで、触媒を還元する場合の条件としては、本発明の触媒から活性金属であるニッケル粒子が微細クラスター状に析出するために、比較的高温で且つ還元性雰囲気にするのであれば特に制限されるものではないが、例えば、水素、一酸化炭素、メタンの少なくともいずれかを含むガス雰囲気下、又はそれら還元性ガスに水蒸気を混合したガス雰囲気下、又はそれらのガスに窒素など不活性ガスを混合した雰囲気下であっても良い。また還元温度は、例えば600℃～1000℃が好適であり、還元時間は充填する触媒量にも依存し、例えば30分～4時間が好適であるが、充填した触媒全体が還元するのに必要な時間であればよく、特にこの条件に制限されるものではない。

【手続補正 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 9】

また、本発明で用いる改質用触媒は、硫化水素雰囲気下でも安定して改質反応が進行するが、ガス中の硫化水素濃度は低ければ低いほど被毒されないため好ましいが、4000ppm以下の濃度が好ましい。さらに3000ppm以下の濃度がより好ましい。

フロントページの続き

(72)発明者 藤本 健一郎

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内

F ターム(参考) 4G140 EA04 EA05 EA06 EA07 EA09 EB16 EB27 EC01 EC02 EC08

4G169 AA03 AA08 AA10 BA01A BA01B BB06A BB06B BC10A BC10B BC68A

BC68B CC04 CC17 DA05 EA02Y EB18Y ED07 FA01 FB05 FB09

FB30 GA06