

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5126560号  
(P5126560)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B O 1 J 23/78 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/78 M
<b>B O 1 J 37/16 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/16
<b>B O 1 J 37/18 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/18
<b>C O 1 B 3/40 (2006.01)</b>	C O 1 B 3/40

請求項の数 11 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-529893 (P2011-529893)	(73) 特許権者	000006231
(86) (22) 出願日	平成22年8月30日(2010.8.30)		株式会社村田製作所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/064680		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02011/027727	(74) 代理人	100092071
(87) 国際公開日	平成23年3月10日(2011.3.10)		弁理士 西澤 均
審査請求日	平成24年2月13日(2012.2.13)	(72) 発明者	斉藤 芳則
(31) 優先権主張番号	特願2009-202669 (P2009-202669)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(32) 優先日	平成21年9月2日(2009.9.2)		株式会社村田製作所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	佐藤 秀人
早期審査対象出願			京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
			株式会社村田製作所内
		審査官	佐藤 哲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素系ガス改質触媒、その製造方法および、合成ガスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化水素系の原料ガスを改質し、一酸化炭素と水素を含む合成ガスを生成するために用いられる、NiOとSrTiO<sub>3</sub>とを主成分として含有する触媒であって、

SrTiO<sub>3</sub>: 100モル部に対して1~3モル部のNiが固溶したNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体を含有すること

を特徴とする炭化水素系ガス改質触媒。

【請求項2】

炭化水素系の原料ガスを改質し、一酸化炭素と水素を含む合成ガスを生成するために用いられる、NiOとSrZrO<sub>3</sub>とを主成分として含有する触媒であって、

SrZrO<sub>3</sub>: 100モル部に対して1~2モル部のNiが固溶したNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体を含有すること

を特徴とする炭化水素系ガス改質触媒。

【請求項3】

炭化水素系の原料ガスを改質し、一酸化炭素と水素を含む合成ガスを生成するために用いられる、NiOとSrTiO<sub>3</sub>およびSrZrO<sub>3</sub>とを主成分として含有する触媒であって、

SrTiO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体と、SrZrO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体とを含有すること

を特徴とする炭化水素系ガス改質触媒。

## 【請求項 4】

波長 500 nm における反射強度  $I_{500}$  と、波長 700 nm における反射強度  $I_{700}$  の比： $I_{500} / I_{700}$  が、0.3 ~ 0.6 であることを特徴とする請求項 1 記載の炭化水素系ガス改質触媒。

## 【請求項 5】

波長 500 nm における反射強度  $I_{500}$  と、波長 700 nm における反射強度  $I_{700}$  の比： $I_{500} / I_{700}$  が、0.8 以下であることを特徴とする請求項 2 記載の炭化水素系ガス改質触媒。

## 【請求項 6】

波長 500 nm における反射強度  $I_{500}$  と、波長 700 nm における反射強度  $I_{700}$  の比： $I_{500} / I_{700}$  が、0.3 ~ 0.8 であることを特徴とする請求項 3 記載の炭化水素系ガス改質触媒。

10

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 記載の炭化水素系ガス改質触媒の製造方法であって、

Sr を含有する原料と、Ti および / または Zr を含有する原料とを、NiO の存在下に熱処理することにより、Ni が固溶したペロブスカイト化合物である Ni - Sr Ti O<sub>3</sub> 固溶体および / または Ni - Sr Zr O<sub>3</sub> 固溶体を合成する工程を備えていること

を特徴とする炭化水素系ガス改質触媒の製造方法。

## 【請求項 8】

Sr を含有する原料として SrCO<sub>3</sub> を、Ti を含有する原料として TiO<sub>2</sub> を、Zr を含有する原料として ZrO<sub>2</sub> を用いることを特徴とする請求項 7 記載の炭化水素系ガス改質用触媒の製造方法。

20

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の炭化水素系ガス改質触媒を還元処理することにより得られる、金属 Ni と、Sr Ti O<sub>3</sub> および / または Sr Zr O<sub>3</sub> とを主成分として含有する、還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒。

## 【請求項 10】

請求項 9 記載の還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒の製造方法であって、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の炭化水素系ガス改質触媒を還元処理するにあたって、水素を含む雰囲気中で熱処理することにより還元処理を行うことを特徴とする還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒の製造方法。

30

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 および 9 のいずれかに記載の触媒が充填された改質器を準備する工程と、前記改質器に、炭化水素系の原料ガスと二酸化炭素、および / または水蒸気、および / または酸素とを含むガスを通過させ、前記触媒と接触させることにより、一酸化炭素と水素を含む合成ガスを生成させる工程と

を具備することを特徴とする合成ガスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

40

本発明は、炭化水素系の原料ガスを改質して、水素および一酸化炭素を含む合成ガスを製造する際に用いられる炭化水素系ガス改質触媒、その製造方法、および前記炭化水素系ガス改質触媒を用いた合成ガスの製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

石油精製や石油化学などの技術分野からは種々の炭化水素系ガスが発生するが、必ずしも効率よく種々の物質の原料ガスなどとして利用できおらず、より有効な物質に変換する方法が求められている。

## 【0003】

このような状況の下で、炭化水素系ガスを改質することによって水素および一酸化炭素

50

を含む合成ガスを製造する方法として、炭化水素の二酸化炭素改質、炭化水素の水蒸気改質、飽和炭化水素に対して二酸化炭素と水蒸気の両方を触媒の存在下に反応させる二酸化炭素と水蒸気の併用改質などの方法が知られている。

【0004】

炭化水素の二酸化炭素改質は、メタンなどの飽和炭化水素と二酸化炭素とを触媒の存在下に反応させ、比較的一酸化炭素濃度の高い合成ガスを製造するのに適している。

【0005】

一方、炭化水素の水蒸気改質は、メタンなどの飽和炭化水素と水蒸気とを触媒の存在下に反応させ、比較的水素濃度の高い合成ガスを製造するのに適している。

【0006】

また、メタンなどの飽和炭化水素に対して二酸化炭素と水蒸気の両方を触媒の存在下に反応させる二酸化炭素と水蒸気の併用改質の方法には、二酸化炭素と水蒸気の割合を調整することで、製造される合成ガスの水素と一酸化炭素の比を調整できるという利点がある。

【0007】

これら炭化水素系ガスの改質では、炭化水素が分解する過程で触媒上に炭素が析出することがある。この炭素析出の程度は炭化水素改質条件によって異なり、炭化水素の二酸化炭素改質においては最も炭素が析出しやすく、炭化水素の水蒸気改質では比較的炭素析出量が少ないと言われている。しかしながら、触媒上に析出する炭素は徐々に蓄積して触媒活性を低下させ、多量に析出した場合には反応管を閉塞させるおそれがあり、炭化水素の水蒸気改質においても、一般的には水蒸気と炭化水素の比（以下「水蒸気/炭化水素比」）を高く設定し、水蒸気を過剰に導入することにより炭素析出を抑制している。

【0008】

そして、炭化水素の二酸化炭素または水蒸気改質触媒としては、アルミナなどの基体にニッケルを担持させたニッケル系触媒、ルテニウムを担持させたルテニウム系触媒（特許文献1参照）、さらには、アルミナなどの基体にロジウムを担持させたロジウム系触媒（特許文献2参照）などが知られている。

【0009】

また、炭素析出の抑制と低温での活性向上を目的に、ペロブスカイト型化合物であるアルミン酸ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムを用いた担体上に、ロジウム、コバルト、およびニッケルを活性成分として担持した触媒が知られている（特許文献3参照）。

【0010】

炭化水素の水蒸気改質触媒として一般的な、アルミナなどの基体にニッケルを担持させたニッケル系触媒は、触媒上に炭素析出を起こしやすく、炭素析出による活性低下を抑えるために、炭化水素に対して水蒸気が過剰な、高い水蒸気/炭化水素比の条件下で、炭化水素の水蒸気改質反応を行う必要がある。しかしながら、水蒸気を過剰にするために、水の気化過程においてエネルギー消費が増大するという問題点があり、また、製造される合成ガス組成中の一酸化炭素濃度が低下し、燃料合成などの一酸化炭素濃度の高い合成ガスを必要とする用途には適さないという問題点がある。さらに、炭化水素の二酸化炭素改質や、二酸化炭素と水蒸気の併用改質を試みる場合には、より炭素析出が発生しやすい改質反応であるため、上記ニッケル系触媒では安定かつ効率的な装置の運転が困難であるという問題点がある。

【0011】

また、特許文献1に示されているようなルテニウム系触媒は、炭素析出を抑制する作用を持つため、ニッケル系触媒と比較すると炭素の析出が少なく、活性の維持も容易であるが、エチレンなどの不飽和炭化水素が原料中に共存すると、熱的炭素析出および活性の低下が起こりやすく、ルテニウム系触媒が炭素析出抑制効果を持っていても、原料ガス中に含まれる不飽和炭化水素などによって被毒し、活性が低下するという問題点がある。

【0012】

また、特許文献2に示されているような、アルミナなどの基体にロジウムを担持させたロジウム系触媒にも同様の問題点があるとされている。

【0013】

また、特許文献3に示されているようなペロブスカイト型複合酸化物を担体とする触媒は高い活性を有するため、水蒸気改質において水蒸気の供給量を減らしても、炭素析出を抑えることは可能であるが、より炭素析出が起こりやすい二酸化炭素改質において炭素析出を抑制するには至っていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開平8-231204号公報

【特許文献2】特開平9-168740号公報

【特許文献3】特開2006-346598号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上記課題を解決するものであり、炭素の析出を抑制しつつ、炭化水素系の原料ガスを二酸化炭素、水蒸気、酸素などと反応させ、効率よく水素および一酸化炭素を生成させる炭化水素系ガス改質触媒、その製造方法、および製造された炭化水素系ガス改質触媒を用いた合成ガスの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記課題を解決するために、本発明の炭化水素系ガス改質触媒は、炭化水素系の原料ガスを改質し、一酸化炭素と水素を含む合成ガスを生成するために用いられる、NiOとSrTiO<sub>3</sub>とを主成分として含有する触媒であって、SrTiO<sub>3</sub>:100モル部に対して1~3モル部のNiが固溶したNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体を含有することを特徴としている。

【0017】

なお、このSrTiO<sub>3</sub>:100モル部に対して1~3モル部のNiが固溶したNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体を含有する炭化水素系ガス改質触媒は、波長500nmにおける反射強度I<sub>500</sub>と、波長700nmにおける反射強度I<sub>700</sub>の比:I<sub>500</sub>/I<sub>700</sub>が、0.3~0.6のものであることが望ましい。

【0018】

また、本発明の他の炭化水素系ガス改質触媒は、炭化水素系の原料ガスを改質し、一酸化炭素と水素を含む合成ガスを生成するために用いられる、NiOとSrZrO<sub>3</sub>とを主成分として含有する触媒であって、SrZrO<sub>3</sub>:100モル部に対して1~2モル部のNiが固溶したNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体を含有することを特徴としている。

【0019】

なお、このSrZrO<sub>3</sub>:100モル部に対して1~2モル部のNiが固溶したNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体を含有する炭化水素系ガス改質触媒は、波長500nmにおける反射強度I<sub>500</sub>と、波長700nmにおける反射強度I<sub>700</sub>の比:I<sub>500</sub>/I<sub>700</sub>が、0.8以下のものであることが望ましい。

【0020】

また、本発明のさらに他の炭化水素系ガス改質触媒は、炭化水素系の原料ガスを改質し、一酸化炭素と水素を含む合成ガスを生成するために用いられる、NiOとSrTiO<sub>3</sub>およびSrZrO<sub>3</sub>とを主成分として含有する触媒であって、

10

20

30

40

50

SrTiO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体と、SrZrO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体とを含有することを特徴としている。

【0021】

なお、このSrTiO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体と、SrZrO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体とを含有する炭化水素系ガス改質触媒は、波長500nmにおける反射強度I<sub>500</sub>と、波長700nmにおける反射強度I<sub>700</sub>の比：I<sub>500</sub>/I<sub>700</sub>が、0.3～0.8のものであることが望ましい。

【0022】

また、本発明の炭化水素系ガス改質触媒の製造方法は、

請求項1～6記載の炭化水素系ガス改質触媒の製造方法であって、

Srを含有する原料と、Tiおよび/またはZrを含有する原料とを、NiOの存在下に熱処理することにより、Niが固溶したペロブスカイト化合物であるNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体および/またはNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体を合成する工程を備えていることを特徴としている。

【0023】

本発明の炭化水素系ガス改質触媒の製造方法においては、Srを含有する原料としてSrCO<sub>3</sub>を、Tiを含有する原料としてTiO<sub>2</sub>を、Zrを含有する原料としてZrO<sub>2</sub>を用いることが好ましい。

【0024】

また、本発明の還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒は、請求項1～6のいずれかに記載の炭化水素系ガス改質触媒を還元処理することにより得られるものであって、金属Niと、SrTiO<sub>3</sub>および/またはSrZrO<sub>3</sub>とを主成分として含有することを特徴としている。

【0025】

また、本発明の還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒の製造方法は、請求項1～6のいずれかに記載の炭化水素系ガス改質触媒を、水素を含む雰囲気中で熱処理することにより還元処理を行うことを特徴としている。

【0026】

また、本発明の合成ガスの製造方法は、

請求項1～6および9のいずれかに記載の触媒が充填された改質器を準備する工程と、

前記改質器に、炭化水素系の原料ガスと二酸化炭素、および/または水蒸気、および/または酸素とを含むガスを通させ、前記触媒と接触させることにより、一酸化炭素と水素を含む合成ガスを生成させる工程と

を具備することを特徴とする合成ガスの製造方法。

を具備することを特徴としている。

【発明の効果】

【0027】

SrTiO<sub>3</sub>：100モル部に対して1～3モル部のNiが固溶したNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体を含有する本発明（請求項1）の炭化水素系ガス改質触媒によれば、改質反応時の炭素の析出を抑制することが可能になる。したがって、この炭化水素系ガス改質触媒を用いることにより、炭素の析出を抑制しつつ、炭化水素系の原料ガスと二酸化炭素および/または水蒸気および/または酸素とを反応させ、効率的に水素および一酸化炭素を生成させることが可能になる。

【0028】

なお、上記本発明（請求項1）の炭化水素系ガス改質触媒においては、波長500nmにおける反射強度I<sub>500</sub>と、波長700nmにおける反射強度I<sub>700</sub>の比：I<sub>500</sub>/I<sub>700</sub>が、0.3～0.6の範囲にある場合に、Niがペロブスカイト化合物であるSrTiO<sub>3</sub>に本発明に規定する割合で固溶し、炭素析出耐性に優れた炭化水素系ガス改質触媒を得ることができる。

10

20

30

40

50

## 【0029】

また、 $\text{SrZrO}_3$ ：100モル部に対して1～2モル部のNiが固溶したNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体を含有する本発明（請求項2）の他の炭化水素系ガス改質触媒によっても、改質反応時の炭素の析出を抑制することが可能になる。したがって、この炭化水素系ガス改質触媒を用いることにより、炭素の析出を抑制しつつ、炭化水素系の原料ガスと二酸化炭素および/または水蒸気および/または酸素とを反応させ、効率的に水素および一酸化炭素を生成させることが可能になる。

## 【0030】

なお、上記本発明（請求項2）の炭化水素系ガス改質触媒においては、波長500nmにおける反射強度 $I_{500}$ と、波長700nmにおける反射強度 $I_{700}$ の比： $I_{500}/I_{700}$ が、0.8以下である場合に、Niが、ペロブスカイト化合物であるSrZrO<sub>3</sub>に対して本発明に規定する割合で固溶し、炭素析出耐性に優れた炭化水素系ガス改質触媒を得ることができる。

10

なお、NiがSrZrO<sub>3</sub>：100モル部に対して1～2モル部の範囲でNiが固溶した炭化水素系ガス改質触媒は、通常、 $I_{500}/I_{700}$ が0.8を超えることはなく、多くの場合、0.3～0.8の範囲に入ることが確認されている。

## 【0031】

また、SrTiO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体と、SrZrO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体とを含有する本発明（請求項3）のさらに他の炭化水素系ガス改質触媒によっても、改質反応時の炭素の析出を抑制することが可能になる。したがって、この炭化水素系ガス改質触媒を用いることにより、炭素の析出を抑制しつつ、炭化水素系の原料ガスと二酸化炭素および/または水蒸気および/または酸素とを反応させ、効率的に水素および一酸化炭素を生成させることが可能になる。

20

## 【0032】

なお、上記本発明（請求項3）の炭化水素系ガス改質触媒においては、波長500nmにおける反射強度 $I_{500}$ と、波長700nmにおける反射強度 $I_{700}$ の比： $I_{500}/I_{700}$ が、0.3～0.8の範囲にある場合に、SrTiO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体と、SrZrO<sub>3</sub>に対してNiが固溶したNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体とを含有し、炭素析出耐性に優れた炭化水素系ガス改質触媒を得ることができる。

## 【0033】

また、本発明の炭化水素系ガス改質触媒の製造方法は、Srを含有する原料と、Tiおよび/またはZrを含有する原料とを、NiOの存在下に熱処理することにより、Niが固溶したペロブスカイト化合物であるNi-SrTiO<sub>3</sub>固溶体および/またはNi-SrZrO<sub>3</sub>固溶体を合成する工程を備えているので、Niの分散性に優れ、炭素析出の起きやすい条件下での改質において炭素析出を抑制することが可能な本発明の炭化水素系ガス改質触媒を効率よく製造することができる。

30

## 【0034】

なお、本発明では、原料をNiOの存在下に熱処理してNiが固溶したペロブスカイト化合物（Ni-SrTiO<sub>3</sub>および/またはNi-SrZrO<sub>3</sub>）を合成するようにしているが、NiOの出発原料は必ずしもNiOに限られるものではない。例えば、出発原料として金属Niを用いた場合にも、熱処理中に金属Niが酸化されてNiOになるので、NiOを出発原料とした場合と同様の効果を得ることができる。したがって、熱処理の工程でNiOとなる種々のNi化合物を用いることができる。

40

## 【0035】

また、Srを含有する原料としてSrCO<sub>3</sub>を用い、Tiを含有する原料としてTiO<sub>2</sub>を用いるとともに、Zrを含有する原料としてZrO<sub>2</sub>を用いることにより、本発明の炭化水素系ガス改質触媒をさらに効率よく製造することができる。

## 【0036】

また、本発明の、還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒は、本発明の炭化水素系ガス改質触媒を還元処理することにより得られるものであって、還元処理により生じる金属N

50

i が  $SrTiO_3$  および / または  $SrZrO_3$  に十分に分散することから、炭素析出の起きやすい条件下での改質において、炭素析出を抑制することが可能な炭化水素系ガス改質触媒を提供することができる。

【0037】

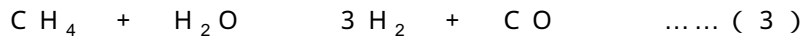
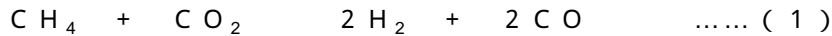
また、還元処理を、水素を含有する雰囲気中で熱処理することにより行うことで、金属  $Ni$  が  $SrTiO_3$  および / または  $SrZrO_3$  に十分に分散した、炭素析出を抑制することが可能な炭化水素系ガス改質触媒を効率よく製造することができる。

【0038】

また、本発明の合成ガスの製造方法によれば、本発明にかかる触媒を用いるようにしているので、炭化水素と二酸化炭素を反応させて改質を行う二酸化炭素改質、炭化水素と水蒸気を反応させて改質を行う水蒸気改質、二酸化炭素と水蒸気の両方を用いた併用改質、メタンの部分酸化反応による改質のいずれの改質反応においても、炭素の析出を抑制しつつ、炭化水素系の原料ガスから水素および一酸化炭素を含む合成ガスを効率よく製造することができる。

【0039】

本発明の炭化水素系ガス改質触媒が用いられるメタンの  $CO_2$  改質反応、部分酸化反応、水蒸気改質反応は、下記の式(1)、(2)および(3)に示すように、メタン ( $CH_4$ ) と二酸化炭素ガス ( $CO_2$ )、酸素ガス ( $O_2$ )、水蒸気 ( $H_2O$ ) を原料として水素 ( $H_2$ ) と一酸化炭素 ( $CO$ ) からなる合成ガスを得る反応である。



【0040】

また、メタンの各種併用改質反応においては、通常、式(1)、(2)および(3)に示した  $CO_2$  改質反応、部分酸化反応、水蒸気改質反応のうち、2種類または3種類全てを組み合わせることによって、 $H_2/CO = 3 \sim 1$  の間の合成ガスを得るようにしている。

【図面の簡単な説明】

【0041】

【図1】本発明の実施例において作製した触媒について測定した反射スペクトルの測定結果を示す図である。

【図2】本発明の実施例において作製した触媒 A に関する TEM 像を示す図である。

【図3】本発明の実施例において作製した触媒 A の、TEM 像と同一視野における  $Ni$  成分の EDX マッピング結果を示す図である。

【図4】本発明の実施例において作製した触媒 A の、TEM 像と同一視野における  $Sr$  成分の EDX マッピング結果を示す図である。

【図5】本発明の実施例において作製した触媒 A の、TEM 像と同一視野における  $Ti$  成分の EDX マッピング結果を示す図である。

【図6】本発明の実施例において作製した触媒 A の、 $SrTiO_3$  粒子中にどの程度の  $Ni$  成分が固溶しているのかを調べるため、所定の  $SrTiO_3$  粒子の所定の測定点に関して、積算時間：300秒の条件で EDX による点分析を実施して得た EDX スペクトルを示す図である。

【図7】本発明の実施例にかかる合成ガスの製造方法を実施するのに用いた試験装置の概略構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0042】

以下に本発明の実施例を示して、本発明の特徴とするところをさらに詳しく説明する。

【実施例1】

【0043】

[1]炭化水素系ガス改質触媒の製造

(1)本発明の実施例にかかる炭化水素系ガス改質触媒 A の製造

炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) と、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) をモル比で 1.0 : 1.0 となるように秤量し、さらに酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) を、生成する  $\text{SrTiO}_3$  に対して 2.0 重量%の割合となるように加えて混合した。次に、この混合物にバインダーを加えて造粒し、直径 2 ~ 5 mm の球状の造粒体を得た。

【0044】

それから、得られた粒状体を空気中において、1100、1 h の条件で焼成することにより炭化水素系ガス改質触媒 (試料) A を得た。

【0045】

それから、この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) A について、X 線回折測定を行った。その結果、得られた回折線は  $\text{NiO}$  相と、 $\text{SrTiO}_3$  相の混合体であることが確認された。

10

【0046】

なお、この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) A を、例えば、水素 5% を含有する窒素雰囲気中で、500、1 h の条件で熱処理することにより、還元処理され、微細な金属  $\text{Ni}$  が  $\text{SrTiO}_3$  に十分に分散した還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒が得られる。

【0047】

(2) 本発明の実施例にかかる炭化水素系ガス改質触媒 B の製造

炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) と、酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) をモル比で 1.0 : 1.0 となるように秤量し、さらに酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) を、生成する  $\text{SrZrO}_3$  に対して 2.0 重量%の割合となるように加えて混合した。次に、この混合物にバインダーを加えて造粒し、直径 2 ~ 5 mm の球状の造粒体を得た。

20

【0048】

それから、得られた粒状体を空気中において、1100、1 h の条件で焼成することにより炭化水素系ガス改質触媒 (試料) B を得た。

【0049】

それから、この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) B について、X 線回折測定を行った。その結果、得られた回折線は  $\text{NiO}$  相と、 $\text{SrZrO}_3$  相の混合体であることが確認された。

【0050】

なお、この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) B を、例えば、水素 5% を含有する窒素雰囲気中で、500、1 h の条件で熱処理することにより、還元処理され、微細な金属  $\text{Ni}$  が  $\text{SrZrO}_3$  に十分に分散した還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒が得られる。

30

【0051】

(3) 本発明の実施例にかかる炭化水素系ガス改質触媒 C の製造

炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) と酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) と酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) を 1 : 0.75 : 0.25 のモル比となるように秤量し、混合した。そして、この混合物にさらに酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) を、生成する  $\text{SrTiO}_3$  および  $\text{SrZrO}_3$  の混合物に対して 2.0 重量%の割合となるように加えて混合した。

次に、この混合物にバインダーを加えて造粒子、直径 2 ~ 5 mm の球状の造粒体を得た。

40

【0052】

それから、得られた粒状体を空気中において、1100、1 h の条件で焼成することにより炭化水素系ガス改質触媒 (試料) C を得た。

【0053】

そして、この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) C について、X 線回折測定を行った。その結果、得られた回折線は  $\text{NiO}$  相と、 $\text{SrTiO}_3$  相と  $\text{SrZrO}_3$  相の混合体であることが確認された。

【0054】

なお、この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) C を、例えば、水素 5% を含有する窒素雰囲気中で、500、1 h の条件で熱処理することにより、還元処理され、微細な金属  $\text{Ni}$

50

i が  $SrTiO_3$  および  $SrZrO_3$  に十分に分散した還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒が得られる。

(4) 本発明の実施例にかかる炭化水素系ガス改質触媒 D の製造

炭酸ストロンチウム ( $SrCO_3$ ) と、酸化チタン ( $TiO_2$ ) をモル比で 1.0 : 1.0 となるように秤量し、さらに酸化ニッケル ( $NiO$ ) を、生成する  $SrTiO_3$  に対して 4.0 重量%の割合となるように加えて混合した。

次に、この混合物にバインダーを加えて造粒し、直径 2 ~ 5 mm の球状の造粒体を得た。

【0055】

それから、得られた粒状体を空気中において、1100、1 h の条件で焼成することにより炭化水素系ガス改質触媒 (試料) D を得た。

10

【0056】

そして、この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) D について、X 線回折測定を行った。その結果、得られた回折線は  $NiO$  相と、 $SrTiO_3$  相との混合体であることが確認された。

【0057】

なお、この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) D を、例えば、水素 5% を含有する窒素雰囲気中で、500、1 h の条件で熱処理することにより、還元処理され、微細な金属  $Ni$  が  $SrTiO_3$  に十分に分散した還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒が得られる。

【0058】

20

(5) 比較用の炭化水素系ガス改質触媒 E の製造

炭酸ストロンチウム ( $SrCO_3$ ) と酸化チタン ( $TiO_2$ ) をモル比で 1.0 : 1.0 となるように秤量し、混合した。次に、この混合物にバインダーを加えて造粒し、直径 2 ~ 5 mm の球状の造粒体を得た。

【0059】

それから、得られた粒状体を空気中において、1100、1 h の条件で焼成することにより焼成体を得た。

【0060】

次に、得られた焼成体 100 g に対して硝酸ニッケル ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 7.7 g を含む水溶液に含浸し、乾燥後、500、2 h の条件で熱処理することにより、比較例の炭化水素系ガス改質触媒 (試料) E を得た。

30

【0061】

それから、この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) E について、X 線回折測定を行った。その結果、得られた回折線は  $NiO$  相と、 $SrTiO_3$  相の混合体であることが確認された。

【0062】

(6) 比較用の炭化水素系ガス改質触媒 F の製造

炭酸ストロンチウム ( $SrCO_3$ ) と酸化チタン ( $TiO_2$ ) をモル比で 1.0 : 1.0 となるように秤量し、混合した。それから、空気中において、1100、1 h の条件で焼成することにより、焼成体 ( $SrTiO_3$  粉末) を得た。

40

次に、得られた焼成体 100 g に対して  $NiO$  を 2.0 重量%の割合となるように添加するとともに、バインダーを添加して造粒し、直径 2 ~ 5 mm の球状の造粒体を得た。

それから、得られた粒状体を空気中において、1100、1 h の条件で焼成し、比較例の炭化水素系ガス改質触媒 (試料) F を得た。

【0063】

この炭化水素系ガス改質触媒 (試料) F について、X 線回折測定を行った。その結果、得られた回折線は  $NiO$  相と、 $SrTiO_3$  相の混合体であることが確認された。

【0064】

(7) 比較用の炭化水素系ガス改質触媒 G の製造

この比較例の炭化水素系ガス改質触媒 G は、以下に説明する、いわゆる「クエン酸法」

50

により作製した。

【0065】

まず、合成後のSr/Tiのモル比が1.0かつNiの割合がNiO換算で2重量%となるよう、硝酸ニッケルと、炭酸ストロンチウムと、チタンイソプロポキシドを秤量し、配合した。

【0066】

そして、上記配合原料に対し、過剰量のクエン酸とエチレングリコールと水とを加えて80~90℃に加熱し、混合することによりゾルを得た。

次に、得られたゾルについて、400℃、3時間、および、800℃、2時間の条件で加熱処理を行い、NiOとSrTiO<sub>3</sub>からなる粉末を得た。この粉末にバインダーを加えて造粒し、直径2~5mmの球状の造粒体を得た。

10

【0067】

そして、得られた粒状体を空気中にて800℃、1hの条件で焼成し、比較例の炭化水素系ガス改質触媒(試料)Gを得た。

【0068】

この炭化水素系ガス改質触媒(試料)Gについて、X線回折測定を行った。その結果、得られた回折線はNiO相と、SrTiO<sub>3</sub>相の混合体であることが確認された。

【0069】

[2]各炭化水素系ガス改質触媒の反射スペクトル比( $I_{500}/I_{700}$ )について

上記比較例5~7により得られた炭化水素系ガス改質触媒(以下、単に「触媒」ともいう)E~Gは、白色または薄い緑色を呈する焼結体であった。一方、実施例1~4により得られた触媒A~Dは、小豆色を呈する焼結体であった。

20

【0070】

このような各触媒(試料)について、反射スペクトル測定によりスペクトルの違いを確認した。なお、反射スペクトルの測定は、株式会社島津製作所製のUV-2500PC(積分球オプション:ISR-240A付き)を使用して、以下の方法により実施した。

【0071】

各試料は、粉碎した後、粉末試料用の試料ホルダにガラスブロックを用いて圧着し、測定器の測定試料(Sample)位置に設置した。また標準試料としてBaSO<sub>4</sub>粉末を粉末試料用の試料ホルダにガラスブロックを用いて圧着し、測定器の標準試料(Reference)位置に設置した。

30

反射スペクトルの測定条件としては、

(a)波長範囲: 800nm~240nm

(b)スリット: 5.0nm

(c)サンプリング間隔: 0.5nm

(d)スキャン速度: 中速

を使用した。

【0072】

得られた反射スペクトルを図1に示す。また表1に、それぞれの触媒の500nmにおける反射強度 $I_{500}$ と、700nmにおける反射強度 $I_{700}$ の比: $I_{500}/I_{700}$ を示す。なお反射率の測定は、試料の圧着方法などの影響により測定ばらつきを持つことから、反射強度比: $I_{500}/I_{700}$ の値は±0.05程度の測定ばらつきを持つことが予想される。

40

【0073】

【表 1】

触媒	$I_{500}/I_{700}$	SrTiO <sub>3</sub> および/または SrZrO <sub>3</sub> 中の Ni 含有量
A	0.47	1.3~2.4 mol 部
B	0.72	1.0~1.4 mol 部
C	0.50	1.5~2.3 mol 部
D	0.32	1.7~2.5 mol 部
E	1.00	0.7~0.9 mol 部
F	1.06	0.5~0.7 mol 部
G	0.92	0.6~0.9 mol 部

10

20

## 【0074】

本発明の実施例の触媒 A ~ D は、450 nm ~ 550 nm (青色 ~ 緑色の波長帯) における反射強度が低く、650 nm 以上の波長帯 (赤色の波長帯) における反射強度が強い傾向があり、 $I_{500}/I_{700} = 0.3 \sim 0.8$  程度の小豆色に着色した外観を呈する。

## 【0075】

一方で比較例の触媒 E ~ G は、450 nm ~ 550 nm における反射強度が高く、 $I_{500}/I_{700} = 0.9 \sim 1.1$  程度の白色または薄緑色に着色した外観を呈する。

## 【0076】

実施例の触媒 A ~ D に見られる着色は、触媒原料として混合した Ni 成分のうちの一部が、SrTiO<sub>3</sub> もしくは SrZrO<sub>3</sub> の結晶構造中に取り込まれ、固溶体を形成することによるものと考えられる。

30

## 【0077】

## [3] TEM 観察および EDX 評価

実施例の触媒 A ~ D および比較例の触媒 E ~ G について TEM (透過型電子顕微鏡) 観察を行い、EDX (エネルギー分散 X 線分光法) により SrTiO<sub>3</sub> 粒子または SrZrO<sub>3</sub> 粒子中に固溶した Ni 量の測定を行った。なお、TEM には株式会社日立ハイテクノロジー社製の HD-2300A を、EDX にはアメテック株式会社製の Genesis XM4 を使用し、加速電圧 200 kV、スポット径 (プローブ径) 0.5 nm にて測定を行った。

40

## 【0078】

固溶量の測定方法について、実施例の触媒 A を例にとって、以下に詳しく説明する。

まず、触媒 A を粉碎した後、TEM 用の試料ホルダ上に分散させて TEM 像の観察を行った。また、観察した TEM 像と同一視野に関して EDX によるマッピング分析を行い、NiO 粒子の分布を確認した。

触媒 A に関する TEM 像を図 2 に示し、図 2 の TEM 像と同一視野における Ni 成分、Sr 成分、Ti 成分の EDX マッピング結果を、それぞれ図 3、図 4、図 5 に示す。

## 【0079】

図 3 に示す Ni 成分の EDX マッピング像からは、図 2 の TEM 像視野内には、Ni 成

50

分かなる粒子：NiOが1粒子だけ存在することがわかる。

また、図4に示すSr成分のEDXマッピング像、および、図5に示すTi成分のEDXマッピング像より、上記NiO以外の粒子はSr成分とTi成分とからなる粒子：SrTiO<sub>3</sub>であることがわかる。

したがって、触媒AはNiO粒子とSrTiO<sub>3</sub>粒子から構成されており、このことは実施例1の触媒について示したXRDによる結晶相の検出結果と対応していることがわかる。

#### 【0080】

図3に示したNi成分のEDXマッピング測定からは、NiO粒子以外の部分（SrTiO<sub>3</sub>粒子内）にNi成分は存在しないように認められる。しかしながら、EDXのマッピング測定は各測定点あたりの積算時間が短いために、微量のNi成分を検出するのは困難である。そこで、SrTiO<sub>3</sub>粒子中にどの程度のNi成分が含まれる（固溶している）のかを調べるため、所定のSrTiO<sub>3</sub>粒子（図2中に記載した測定点1～5）に関して、積算時間：300秒の条件でEDXによる点分析を実施した。各点の分析を実施して得られたEDXスペクトルを図6に示す。

#### 【0081】

図6において、730keV～770keVに見られるピークはNi（K線）によるものであり、SrTiO<sub>3</sub>粒子中にもNi成分が存在していることが確認された。このようにして得られたEDXスペクトルデータ中のTi-K線とNi-K線のスペクトル面積比より、「Ti原子100モル部に対するNi原子のモル部」を算出した。なお合成したSrTiO<sub>3</sub>のSrとTiとのモル比は1：1であることから、得られた「Ti原子100モル部に対するNi原子のモル部」は「SrTiO<sub>3</sub>分子100モル部に対するNi原子のモル部」と同等である。

#### 【0082】

その他の触媒B～Gに関しても同様の方法で分析を実施し、SrTiO<sub>3</sub>粒子またはSrZrO<sub>3</sub>粒子中に存在するNi含有量を算出した。

#### 【0083】

触媒A～Gのそれぞれに関して、5点のEDX点分析により得られた「SrTiO<sub>3</sub>分子またはSrZrO<sub>3</sub>100モル部に対するNi原子のモル部」の値を表1に示す。なおEDXの測定では±0.5atm%程度の測定ばらつきを持つことから、表1に示すNi含有量に関しても最大で±0.5モル部程度の測定ばらつきを持つものと推測される。

#### 【0084】

実施例の触媒A～Dは、比較例の触媒E～Gに比べて多くのNi成分をペロブスカイト化合物であるSrTiO<sub>3</sub>またはSrZrO<sub>3</sub>（担体成分）中に含有しており、特に、触媒AのSrTiO<sub>3</sub>粒子中には1.3モル部以上、触媒BのSrZrO<sub>3</sub>粒子中には1.0モル部以上のNiを含有していることが確認された。したがって、実施例の触媒A～Dが小豆色を呈しているのは、触媒原料として混合したNi成分のうちの一部が、SrTiO<sub>3</sub>もしくはSrZrO<sub>3</sub>の結晶構造中に取り込まれ、固溶体を形成することによるものと考えられる。

#### 【0085】

[4]二酸化炭素を用いた改質試験および特性の評価

上述のようにして作製した実施例および比較例の触媒A～Gを、二酸化炭素を用いた改質試験に使用して、各触媒の特性を調べた。

#### 【0086】

まず、上述のようにして作製した実施例および比較例の触媒A～Gを、水素5%を含有する窒素中で500 / 1hの熱処理を行うことによりNiOを金属Niに還元するための還元処理を行った。

なお、還元処理を行った後の触媒A～GについてX線回折測定を行い、NiOの全てがNi相（金属Ni）に還元されていることを確認した。

#### 【0087】

10

20

30

40

50

次に、図 7 に示すように、外部にヒーター 2 を備えた金属製の反応管 1 に、上記のようにして作製し、還元処理済みの炭化水素系ガス改質触媒 ( A ~ G ) 3 を 5 c c 充填した。

【 0 0 8 8 】

それから、反応管 1 に、メタンと二酸化炭素の混合ガス (  $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$  (容積比) ) を原料ガスとして、 $20 \text{ NL/h}$  の流量 (  $\text{SV} = 4000 / \text{h}$  ) で流通させることにより改質試験を行った。このとき、ヒーター 2 により原料ガスの入口温度を  $900$  に制御した。

【 0 0 8 9 】

そして、試験開始後に、背圧弁 6 を調整することにより内圧を  $0.4 \text{ MPa}$  まで上昇させ、そのまま 8 時間流通させた。

10

【 0 0 9 0 】

また、試験中は出口 5 から得られたガスを分析装置へと導入してガス濃度を測定した。

さらに、試験終了後は、ガス流通を停止して冷却を行い、反応管 1 から炭化水素系ガス改質触媒を取り出し、Air 流通下で熱重量測定を行った。なお、熱重量測定では、試料に析出した炭素と  $\text{O}_2$  を下記の式 : ( 4 )



のように反応させ、試料重量の減少分を炭素析出量として見積もった。

【 0 0 9 1 】

表 2 に、メタン (  $\text{CH}_4$  ) 転化率、二酸化炭素 (  $\text{CO}_2$  ) 転化率、安定状態で得られた反応後のガス ( 改質ガス ) の  $\text{CO} / \text{H}_2$  比 ( モル比 ) 、 8 時間の試験終了後の炭素析出量を示す。

20

【 0 0 9 2 】

なお、メタン転化率とは、導入したメタンのうちのどれだけが改質反応によって他の物質 ( ここでは主に一酸化炭素 ) に転化したかを示す値であって、表 2 のメタン転化率は、他の物質に転化したメタンの、導入したメタンに対する割合を百分率で示した値である。

また、二酸化炭素転化率とは、導入した二酸化炭素のうちのどれだけが改質反応によって他の物質 ( ここでは主に一酸化炭素 ) に転化したかを示す値であって、表 2 の二酸化炭素転化率は、他の物質に転化した二酸化炭素の、導入した二酸化炭素に対する割合を百分率で示した値である。

【 0 0 9 3 】

30

【表 2】

触媒	CH <sub>4</sub> 転化率 [%]	CO <sub>2</sub> 転化率 [%]	CO/H <sub>2</sub> 比	析出炭素 [wt%]
A	86.7	93.3	1.07	0
B	86.1	93.3	1.07	0
C	86.0	93.2	1.07	0
D	86.6	93.3	1.07	0
E	86.7	93.3	1.07	1.6
F	86.5	93.2	1.07	2.1
G	86.7	93.4	1.07	1.7

10

20

## 【0094】

表 2 に示すように、本発明の要件を備えた炭化水素系ガス改質触媒（以下、単に触媒ともいう）A～D の場合、いずれも、上記条件下での二酸化炭素改質工程において、炭素析出は認められなかった。

## 【0095】

これに対して、本発明の要件を満たさない比較例の触媒 E～G では、試験後に触媒表面に炭素析出が認められた。これらの触媒 E～G の場合、この 8 時間の改質試験では炭素析出による反応管内の閉塞には至らなかったが、さらに試験時間を延長した場合には、炭素析出量が増大し、最終的には反応管内の閉塞によりガスの流通が困難になると考えられる状況であった。

30

## 【0096】

本発明の実施例にかかる触媒 A～D を用いた場合に、二酸化炭素改質工程において炭素析出は認められなかったが、これは、上述の[3]TEM 観察および EDX 評価の欄でも説明したように、本発明の触媒の場合、還元処理前の段階における TEM（透過型電子顕微鏡）による観察・分析の結果、比較的大きなペロブスカイト化合物粒子（例えば触媒 A の場合には SrTiO<sub>3</sub> 粒子）に Ni が固溶しており、この状態にある触媒が還元処理されることにより金属 Ni が析出し、高分散化することから、炭素析出耐性が向上することによるものと考えられる。

40

## 【0097】

さらに、表 2 に示した実験の結果についてさらに検討すると、表 2 の触媒 A、触媒 E、触媒 F、触媒 G は、その構成成分はいずれも同じであるが、1.3 モル部以上の Ni が SrTiO<sub>3</sub> の結晶構造中に固溶した触媒 A においては、炭素の析出がなかったことは上述の通りである。これは、一般的に、金属と担体（ペロブスカイト化合物である SrTiO<sub>3</sub> や SrZrO<sub>3</sub> など）との相互作用が強い触媒ほど炭素析出耐性が高いとされることから、本発明の要件を備えた触媒 A では、比較例の触媒 E、F、G に比べて多くの Ni が SrTiO<sub>3</sub> に固溶した後に、還元処理により担体表面に金属 Ni として析出することから、Ni-SrTiO<sub>3</sub> 間の相互作用が強くなり、炭素析出耐性が向上したことによるものと考えられる。

50

## 【0098】

また、実施例の触媒A～DにおいてNi成分がSrTiO<sub>3</sub>の結晶構造中に取り込まれて固溶体を形成するのに対し、比較例の触媒E～Gでは固溶体を形成しないのは、その製造方法の違いに起因するものと考えられる。

例えば、比較例1および比較例2に示した触媒EおよびFは、SrTiO<sub>3</sub>を合成した後にNi成分を添加することにより製造されているが、実施例1の触媒Aは、NiOとSrCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>の混合物を熱処理してSrTiO<sub>3</sub>(Niが固溶したSrTiO<sub>3</sub>)を合成する方法により製造されたものであり、NiOの存在下にSrCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>とを加熱して反応させるようにしていることから、一部のNiOがSrTiO<sub>3</sub>の結晶構造中に固溶し、1.3モル部以上のNiがSrTiO<sub>3</sub>の結晶構造中に取り込まれた固溶体を形成するものと考えられる。

10

## 【0099】

さらに、実施例1の触媒Aと比較例3の触媒Gの製造方法を比較した場合、SrTiO<sub>3</sub>の合成段階でNi成分が存在する点は同じである。しかしながら、比較例3の触媒Gの製造方法では、硝酸塩やアルコキシドを含む溶液を原料とすることから、実施例1の製造方法(固相合成法)に比べて各成分が均一に分散しているため、比較例3の場合、実施例1の方法に比べて低温(500程度)でSrTiO<sub>3</sub>相が合成される。これに対し、実施例1の製造方法の場合、SrTiO<sub>3</sub>相の合成が開始する温度は800以上と高温であり、このような高温において、NiOの存在下にSrCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>とからSrTiO<sub>3</sub>が合成されることにより、一部のNiOがSrTiO<sub>3</sub>の結晶構造中に固溶し、1.3mol部以上のNi成分がSrTiO<sub>3</sub>の結晶構造中に取り込まれた固溶体を形成すると考えられる。なお、比較例3のように500程度の低温での熱処理の場合、Niが固溶したSrTiO<sub>3</sub>が生成することはない。

20

## 【0100】

また、実施例2の触媒Bでは、触媒Aに比べて担体成分(SrZrO<sub>3</sub>粒子)中のNi含有量はいくらか少なくなっているが、触媒Aの場合と同様の理由により、比較例の触媒E～Gに比べて高い炭素析出耐性を示しているものと考えられる。また、SrTiO<sub>3</sub>とSrZrO<sub>3</sub>の混合担体からなる触媒Cについても同様に、表2に示すように高い炭素析出耐性を示すことが確認されている。

## 【0101】

なお、触媒Dは、触媒Aに比べて2倍のNiOを添加して合成を行っているが、表1に示すNiの固溶量には、NiOの添加量に比例するような顕著な差は認められなかった。したがって、Niの固溶限界はSrTiO<sub>3</sub>:100モル部に対して3モル部程度であると考えられる。

30

## 【0102】

また、SrZrO<sub>3</sub>を担体とする触媒Bでは、触媒Aと同量のNiOを用いて製造した場合であっても、触媒Aに比べてNiの固溶量は少なかった。このことから、SrZrO<sub>3</sub>を担体とする触媒の場合、Niの固溶限界はSrZrO<sub>3</sub>:100モル部に対して2モル部程度であると考えられる。

## 【0103】

したがって、SrTiO<sub>3</sub>:100モル部に対して1～3モル部、SrZrO<sub>3</sub>:100モル部に対して1～2モル部のNiが固溶した固溶体は、炭化水素系ガス改質触媒として、高い炭素析出耐性が期待される。

40

## 【0104】

また、実施例3の触媒Cのように両方の固溶体の混合触媒であっても、同様の炭素析出抑制効果を得ることができる。

## 【0105】

なお、本発明の炭化水素系ガス改質触媒の製造に用いられるNi成分原料は、NiOに限られるものではなく、例えば金属Niや硝酸Niなどを原料に用いることができる。そして、その場合にも、大気中での焼成過程において金属Niや硝酸Niなどは800未

50

満の温度で酸化されてNiOとなることから、NiOを原料に用いた場合と同様の効果を得ることができる。

【0106】

また、上記実施例では、得られた炭化水素系ガス改質触媒を二酸化炭素改質に用いた場合を例にとって説明したが、0.4MPaの加圧下における二酸化炭素改質において炭素の析出が認められないことから、本発明の炭化水素系ガス改質触媒は、メタンの二酸化炭素改質に留まらず、メタンの水蒸気改質やメタンの部分酸化反応においても、一般的な触媒に比べて炭素析出耐性の高い触媒として有効に利用することが可能である。

【0107】

また、本発明の方法により製造される炭化水素系ガス改質触媒は、水蒸気改質においてはメタンに対する水蒸気の比(水蒸気/メタン)が2以下の領域についても安定して使用することが可能である。

10

【0108】

なお、本発明にかかる炭化水素系ガス改質触媒を用いて二酸化炭素改質、水蒸気改質、二酸化炭素と水蒸気の両方を用いた併用改質、あるいはメタンの部分酸化反応による改質を行う場合、通常は、温度条件として700以上、圧力条件として0.1MPa以上の条件下で実施することが望ましい。

【0109】

また、上記実施例では、水素を含む雰囲気ガス中で熱処理することによりNiOを金属Niに還元するようにした場合を例にとって説明したが、他の還元性雰囲気中で熱処理することによりNiOを金属Niに還元するように構成することも可能である。

20

【0110】

本発明はさらにその他の点においても、上記の実施例に限定されるものではなく、本発明の炭化水素系ガス改質触媒を製造する際の具体的な条件、NiOを金属Niに還元する際の具体的な条件などに関し、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【産業上の利用可能性】

【0111】

上述のように、本発明によれば、炭化水素と二酸化炭素を反応させて改質を行う二酸化炭素改質、炭化水素と水蒸気を反応させて改質を行う水蒸気改質、二酸化炭素と水蒸気の両方を用いた併用改質、メタンの部分酸化反応による改質のいずれの改質反応に用いた場合にも、炭素の析出を抑制しつつ、炭化水素系の原料ガスから水素および一酸化炭素を含む合成ガスを効率よく製造することが可能な炭化水素系ガス改質触媒を効率よく製造することが可能になる。

30

そして、本発明の炭化水素系ガス改質触媒を用いることにより、二酸化炭素改質、水蒸気改質、二酸化炭素と水蒸気の両方を用いた併用改質、メタンの部分酸化反応による改質のいずれの改質反応を利用する場合にも、炭素の析出を抑制しつつ、炭化水素系の原料ガスから水素および一酸化炭素を含む合成ガスを効率よく製造することができる。

したがって、本発明は、炭化水素系ガス改質触媒の分野や、水素および一酸化炭素を含む合成ガスの製造に関わる技術分野に広く適用することが可能である。

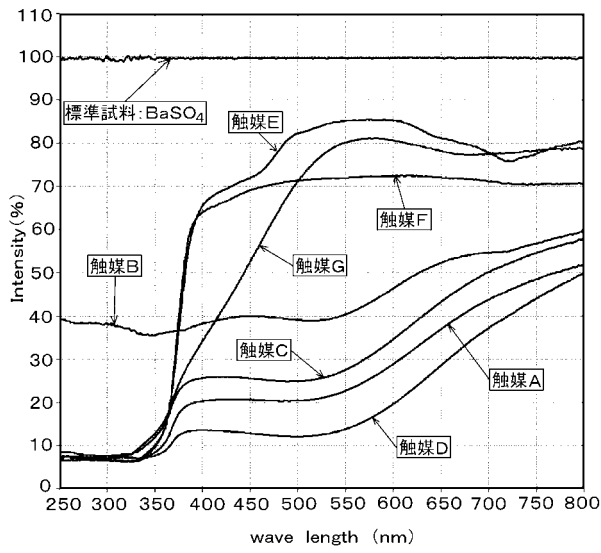
40

【符号の説明】

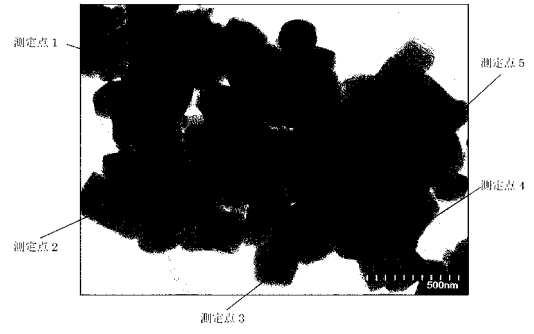
【0112】

- |   |             |
|---|-------------|
| 1 | 反応管         |
| 2 | ヒーター        |
| 3 | 炭化水素系ガス改質触媒 |
| 4 | 反応管の入口      |
| 5 | 反応管の出口      |
| 6 | 背圧弁         |

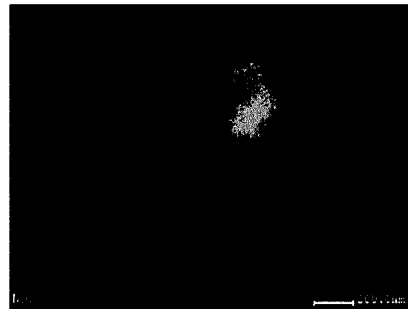
【 図 1 】



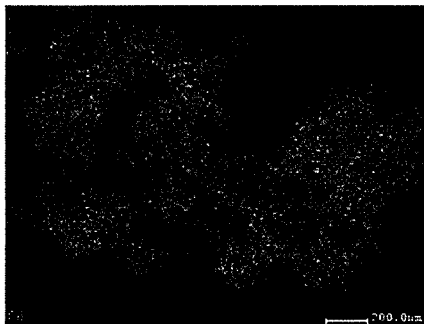
【 図 2 】



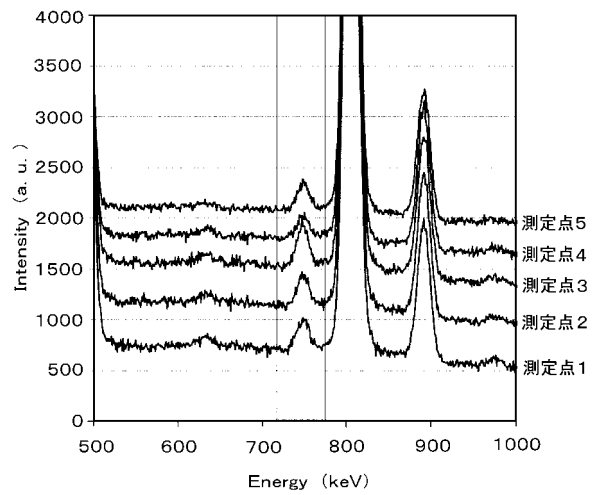
【 図 3 】



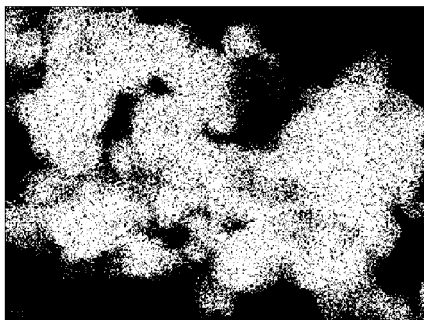
【 図 4 】



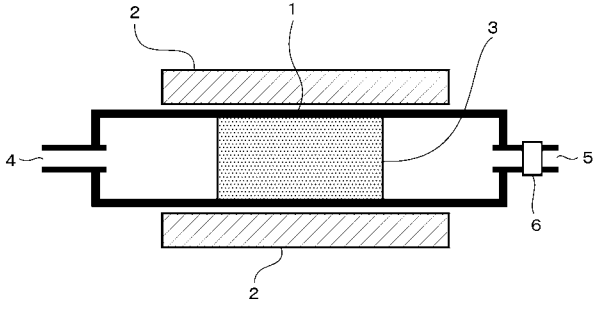
【 図 6 】



【 図 5 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-346598(JP,A)  
特開2004-122028(JP,A)  
国際公開第2008/084785(WO,A1)  
竹平勝臣 他, 固相析法による高分散Ni担持触媒の調製とそのメタン部分酸化への応用, 触媒, 2000年 9月10日, Vol.42 No.6, Pages354-356  
J.JIA et al., Study on the anti-coking nature of Ni/SrTiO<sub>3</sub> catalysts by the CH<sub>4</sub> pyrolysis, Catalysis Letters, 2001年10月, Vol.76 No.3-4, Pages183-192

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C01B 3/00 - 3/58

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)