

(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2004-900  
(P2004-900A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/755	B O 1 J 23/74 3 2 1 M	4 G O 6 9
B O 1 J 23/80	B O 1 J 23/80 M	4 G 1 4 0
B O 1 J 23/847	B O 1 J 23/85 M	
B O 1 J 23/85	B O 1 J 23/86 M	
B O 1 J 23/86	B O 1 J 23/88 M	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-381613 (P2002-381613)	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成14年12月27日 (2002.12.27)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	特願2002-84014 (P2002-84014)	(74) 代理人	100092624 弁理士 鶴田 準一
(32) 優先日	平成14年3月25日 (2002.3.25)	(74) 代理人	100113918 弁理士 亀松 宏
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也
		(72) 発明者	鈴木 公仁 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 炭化水素の改質用触媒と炭化水素の改質方法

(57) 【要約】

【課題】炭化水素の高い反応速度での改質に好適で、且つ、硫黄化合物を含有した炭化水素の改質においても、硫黄被毒の影響を極力抑制して、高効率で行える触媒及び改質方法を提供する。

【解決手段】下記式で表される組成を有する複合酸化物からなる改質用触媒、若しくは、下記式で表わされる組成を有する複合酸化物及びNi、Mgを含む複合酸化物の一方又は両方に、シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物を加えた複合酸化物からなる改質用触媒。

$aM \cdot bNi \cdot cMg \cdot dO$  (式中、a、b、c、dは、モル比であり、 $a + b + c = 1$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.97$ 、dは、酸素が陽性元素と電気的中性を保つのに必要な数、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Cu、Zn、Cd、Al、Siから選ばれる少なくとも1種類の元素である。)

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

下記式で表される組成を有する複合酸化物からなることを特徴とする炭化水素の改質用触媒。



(式中、a、b、c、dは、モル比であり、 $a + b + c = 1$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.97$ 、dは、酸素が陽性元素と電気的中性を保つのに必要な数、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Cu、Zn、Cd、Al、Siから選ばれる少なくとも1種類の元素である。)

## 【請求項2】

Ni、Mgを含む複合酸化物、及び、下記式で表される組成を有する複合酸化物の一方又は両方に、シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物を加えてなることを特徴とする炭化水素の改質用触媒。



(式中、a、b、c、dは、モル比であり、 $a + b + c = 1$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.97$ 、dは、酸素が陽性元素と電気的中性を保つのに必要な数、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Cu、Zn、Cd、Al、Siから選ばれる少なくとも1種類の元素である。)

## 【請求項3】

前記シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物の含有量が10 ~ 90質量%であることを特徴とする請求項2に記載の炭化水素の改質用触媒。

## 【請求項4】

請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の炭化水素の改質用触媒の少なくとも1種を用いて、炭化水素と改質物質から、合成ガス及び水素の一方又は両方を得ることを特徴とする炭化水素の改質方法。

## 【請求項5】

請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の炭化水素の改質用触媒の少なくとも1種を用いて、硫黄化合物含有炭化水素と改質物質から、合成ガス及び水素の一方又は両方を得ることを特徴とする炭化水素の改質方法。

## 【請求項6】

前記炭化水素中の炭素のモル数に対して、外部供給される改質物質のモル比が0.5 ~ 6であることを特徴とする請求項4又は5に記載の炭化水素の改質方法。

## 【請求項7】

前記炭化水素の改質反応の温度が500 ~ 1300 であることを特徴とする請求項4又は5に記載の炭化水素の改質方法。

## 【請求項8】

前記炭化水素の改質反応の圧力が0.1 ~ 20 MPaであることを特徴とする請求項4又は5に記載の炭化水素の改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素の改質に有用な触媒及び炭化水素の改質方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、炭化水素の改質用触媒として最も多用されているニッケル/アルミナ系触媒(例えば、特許文献1、参照)は、アルミナ相が高温で - アルミナ相に変化し、結晶成長も進行するため、比表面積が急激に低下し、これに応じて活性が低下する等の問題がある。

## 【0003】

また、これらの触媒は、ニッケルを多量に含み、触媒表面で炭素析出が起こりやすいので

10

20

30

40

50

、それを防止するために、アルカリ成分としてカリウム化合物が添加されていることが多い。この場合には、使用中に、カリウム化合物が反応装置、配管その他に飛散して、腐食の発生等の問題がある。

【0004】

加えて、上記触媒は、ニッケルの担持量が多いが、分散度が低く、活性金属が粗大析出しているため、高い反応速度で改質反応を進めることが困難であることや、被毒作用のある硫黄化合物を含有した炭化水素を改質する場合には、活性金属と硫黄との間で安定な化合物を生成して、硫黄被毒の影響を大きく受けるため、触媒活性が大幅に低下する等の問題がある。

【0005】

一方、アルミナに他の成分を添加して複合酸化物とした耐熱性担体を用いる方法も報告されている。例えば、アルミナにランタン、リチウムあるいはストロンチウムを含浸して調製したもの（例えば、特許文献2～4、参照）、また、アルミナに希土類塩からそれらの水酸化物を共沈させて調製したもの（特許文献5、参照）、さらに、アルミナにマグネシアを添加して焼成したスピネル系のもの（特許文献6、参照）等が報告されている。

10

【0006】

これらは、いずれも多孔質の担体を先ず調製し、その多孔体の細孔内に、ニッケル活性成分を含浸法（細孔内含浸法）により担持させることを前提としたものであって、活性成分の微細分散に限界があるため、触媒活性の面で劣るものである。また、これらの触媒においては、炭酸アルカリの高温蒸気による腐食性に対しても問題がある。

20

【0007】

ニッケル系以外の触媒として、アルミナ等にルテニウム、ロジウム、白金等の貴金属を担持した貴金属系触媒も知られている。この触媒は、貴金属成分の物性を利用して、炭素析出を抑制する作用を持つため、前記のニッケル系触媒と比較して、炭素の析出が少なく、活性の維持も容易である特長を有する。

【0008】

しかしながら、この触媒は、硫黄化合物により被毒されやすいという欠点を有する（非特許文献1、参照）。また、エチレン等の不飽和炭化水素を用いて、二酸化炭素改質する場合、触媒被毒以外の原因での熱的炭素析出が起こりやすく、たとえ貴金属系触媒が炭素析出抑制効果を持っていても、安定且つ効率的に反応を行うことは難しい。加えて、貴金属を用いるために高価になってしまい、経済的に不利という問題もある。

30

【0009】

こうした中、最近ニッケル/マグネシア系触媒が注目され、多くの報文及び特許が報告されている（例えば、特許文献7～12、及び、非特許文献2及び3、参照）。

【0010】

このニッケル/マグネシア系触媒は、通常、ニッケル塩とマグネシウム塩の混合水溶液に沈殿剤を加えて生成させた沈殿物を、乾燥、焼成することにより調製される。この方法で得られる触媒は、MgOをマトリックスとし、一部のマグネシウムをニッケルで置換した固溶体複合酸化物を形成するものであり、その後の還元処理により、MgO中に含有された触媒活性金属種（ニッケル）が、構造内部から表面に移動して凝集し、酸化物表面に金属クラスターとして微細に分散した状態が形成される。

40

【0011】

従って、Niが高分散し、且つ、シンタリング耐性が高いため、高活性を示すと報告されている。しかしながら、本触媒の活性は、従来公知のニッケル/アルミナ系触媒とほぼ同等レベルにとどまっている。

【0012】

従って、さらに一層高い反応速度で炭化水素を改質することができる高性能な触媒を開発できれば、反応器の小型化やそれに伴った製造設備のコンパクト化が可能となり、合成ガスの製造コストを大幅に削減できることから、そのような高活性な触媒の開発が期待されている。

50

## 【0013】

また、ニッケル/マグネシア系触媒は、炭化水素の改質用触媒として、最も多用されているニッケル/アルミナ系触媒と同様、硫黄化合物を含有した炭化水素の改質に対しては、硫黄被毒による大幅な活性低下が起こるといった致命的な欠点がある。

## 【0014】

しかしながら、ここで用いる原料炭化水素として、代表的なものに、油田、ガス田、炭田から採取されるメタンを主成分とする天然ガスが想定されるが、それらには、精製前の段階で硫黄化合物（主として硫化水素）が相当高濃度（例えば数千ppm程度）に含有されている。

## 【0015】

従って、これらの炭化水素源を原料とした場合の改質用触媒には、硫黄被毒による活性低下の小さい触媒を開発することができれば、高度な脱硫設備が不要となって、脱硫コストの削減が可能となるため、工業的に、さらに安価な合成ガスを得ることができることから、硫黄被毒耐性の高い、高性能な触媒の開発が望まれている。

10

## 【0016】

## 【特許文献1】

特公昭49-9312号公報

## 【特許文献2】

米国特許第3966391号明細書

## 【特許文献3】

米国特許第4021185号明細書

20

## 【特許文献4】

米国特許第4061594号明細書

## 【特許文献5】

特開昭63-175642号公報

## 【特許文献6】

特開昭55-139836号公報

## 【特許文献7】

特公昭46-43363号公報

## 【特許文献8】

特公昭55-50080号公報

30

## 【特許文献9】

特開昭63-137754号公報

## 【特許文献10】

特開昭63-248444号公報

## 【特許文献11】

特開2000-469号公報

## 【特許文献12】

特開2002-173304号公報

## 【非特許文献1】

触媒Vol.35, p.224(1993)

40

## 【非特許文献2】

触媒討論会講演予稿集Vol.52, p.38(1983)

## 【非特許文献3】

Stud. Surt. Sci. Catal., Vol.119, p.861(1998)

## 【0017】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、上記従来触媒の問題点を解決し、炭化水素の高い反応速度での改質に好適で、且つ、硫化水素や硫化カルボニル等の硫黄化合物を含有した炭化水素の改質にお

50

いても、硫黄被毒の影響を極力抑制して、高効率で行える触媒及び改質方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

かかる実情において、本発明者らは、炭化水素及び硫黄化合物含有炭化水素の高速改質用触媒について鋭意検討した結果、従来公知のニッケル/マグネシア系触媒に金属元素M (Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Cu、Zn、Cd、Al、Si) から選ばれる少なくとも1種類の元素)を導入したNi-Mg-M系複合酸化物からなる触媒が、従来のニッケル/アルミナ系触媒、貴金属系触媒やニッケル/マグネシア系触媒と比較して、高い反応速度で高活性を示し、且つ、反応時間に伴う活性低下が小さいことを見出した。

10

【0019】

また、本発明者らは、炭化水素及び硫黄化合物含有炭化水素の高速改質用触媒について、さらに鋭意検討した結果、Ni、Mgを含む複合酸化物及びニッケル/マグネシア系触媒に金属元素M (Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Cu、Zn、Cd、Al、Si) から選ばれる少なくとも1種類の元素)を導入したNi-Mg-M系酸化物の一方又は両方へ、シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物を加えた複合酸化物からなる触媒が、さらに一層高い反応速度で高活性を示し、且つ、反応時間に対する活性低下が小さいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0020】

即ち、本発明の炭化水素の改質用触媒は、下記式で表される組成を有することを特徴とする複合酸化物である。

20

【0021】



(式中、a、b、c、dは、モル比であり、 $a + b + c = 1$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.97$ 、dは、酸素が陽性元素と電気的中性を保つのに必要な数、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Cu、Zn、Cd、Al、Siから選ばれる少なくとも1種類の元素である。)

さらに、本発明の炭化水素の改質用触媒は、Ni、Mgを含む複合酸化物及び前記複合酸化物の一方又は両方に、シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物を加えてなることを特徴とする複合酸化物である。

30

【0022】

また、本発明者らは、硫黄化合物含有炭化水素の改質方法についても鋭意検討した結果、上記改質方法において本発明の改質用触媒を用いると、従来のニッケル/アルミナ系触媒、貴金属系触媒やニッケル/マグネシア系触媒を用いる場合と比較して、硫黄被毒による活性低下が少なく、且つ、反応時間に対する活性低下が小さいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0023】

即ち、本発明の炭化水素の改質方法は、炭化水素若しくは硫黄化合物含有炭化水素に対して、上記改質用触媒のいずれか1種を用いる方法であり、該改質条件においては、炭化水素若しくは硫黄化合物含有炭化水素中の炭素のモル数に対して、外部供給される水蒸気や二酸化炭素等の改質物質のモル比を0.5~6、反応温度を500~1300、若しくは反応圧力を0.1~20MPaとすることが好ましい。

40

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明につき、以下に詳細に述べる。

【0025】

本発明の炭化水素の改質用触媒は、Ni、Mg及び金属元素M (Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Cu、Zn、Cd、Al、Si) から選ばれる少なくとも1種類の元素)を含む複合酸化物である。

50

## 【0026】

ここで、Niは、金属の状態での改質反応の主触媒として機能し、Mgは、金属酸化物の状態での存在して塩基性を示すため、マグネシア上の二酸化炭素からの吸着酸素種がNi上で析出する炭素を一酸化炭素として脱離させることにより、炭素析出を抑制する機能を有すると思われる。

## 【0027】

一方、M又はその酸化物は、これまで担体として、あるいは、Mgと同様に炭素析出を抑制する機能を有した助触媒として、用いられることが多いが、主反応の反応速度や反応効率を改善する助触媒作用を発揮するという知見は、これまで報告されていなかった。

## 【0028】

しかしながら、本発明者らが検討した結果、その添加量に対する反応速度の向上及び活性の向上が明確に認められ、M又はその酸化物は、触媒担体若しくは炭素析出を抑制する助触媒として機能しているのではなく、Niと同様に改質反応の主触媒として機能するか、若しくは、Niの触媒機能を促進する助触媒として機能しているものと推察される。

10

## 【0029】

さらに、本発明の炭化水素の改質用触媒は、Ni、Mgを含む複合酸化物、及び、Ni、Mg及び金属元素M(Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Cu、Zn、Cd、Al、Siから選ばれる少なくとも1種類の元素)を含む複合酸化物に、シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物を加えた複合酸化物である。

20

## 【0030】

ここで、シリカ、アルミナ、ゼオライトの各酸化物は、これまで触媒担体として触媒反応場に利用されたり、固体酸触媒として炭化水素のアルキル化反応等に用いられることが多いが、本系のような炭化水素の改質反応に対して、触媒機能を示すという報告は、これまで全くなされていなかった。

## 【0031】

しかしながら、本発明者らが鋭意検討した結果、シリカ、アルミナ、ゼオライトの各酸化物を添加することにより、さらに高い反応速度で改質反応が進行することを見出した。

## 【0032】

これは、シリカ、アルミナ、ゼオライトの各酸化物を複合酸化物に添加することにより、シリカ、アルミナ、ゼオライトの各酸化物が、Ni、Mgを含む酸化物、若しくは、Ni、Mg及び金属元素Mを含む酸化物の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Niが、高度な分散状態になることで発現されたものと推察される。

30

## 【0033】

即ち、本発明の第一の炭化水素改質用触媒は、 $aM \cdot bNi \cdot cMg \cdot dO$ で表される組成を有する複合酸化物である(式中、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ はモル比であり、 $a + b + c = 1$ 、 $0.02 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.97$ 、 $d$ は酸素が陽性元素と電気的中性を保つのに必要な数、MはTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Cu、Zn、Cd、Al、Siから選ばれる少なくとも1種類の元素である。 )。

40

## 【0034】

上記複合酸化物は、式中のMの含有量が、モル比で $0.02 \sim 0.99$ であることを必要とする酸化物である。Mの添加量が、モル比で $0.02$ 未満の場合には、添加効果がほとんど見られず、反応速度が低いため、触媒活性が十分でなく、また、Mの添加量が、モル比で $0.99$ を超える場合には、主触媒のNi量が極端に少なくなるため、全体として十分な触媒活性が得られない。

## 【0035】

また、上記複合酸化物は、式中のNiの添加量が、モル比で $0.01 \sim 0.99$ であることを必要とする酸化物である。Niの添加量が、モル比で $0.01$ 未満の場合には、主な

50

触媒活性成分であるNi量が極端に少なくなるため、触媒活性がほとんど得られず、また、Niの添加量が、モル比で0.99を超える場合には、反応中に炭素析出が激しく起こり、触媒寿命が短くなってしまふ。

## 【0036】

なお、上記複合酸化物は、式中のM及びNi添加量のモル比の和（上記式における $a + b$ に相当）は、0.03～0.99である。このモル比の和が0.03未満の場合には、主な触媒活性成分であるNi又はMの量が極端に少なくなるため、触媒活性がほとんど得られず、一方、モル比の和が0.99を超える場合には、反応中に炭素析出が激しく起こり、安定に反応を進めることが困難である。また、上記複合酸化物中のM及びNiのモル比の和は、好ましくは、0.05～0.8、より好ましくは、0.08～0.7である。

10

## 【0037】

さらに、上記複合酸化物は、式中のMgの含有量が、モル比で0.01～0.97であることを必要とする酸化物である。Mgの添加量が、モル比で0.01未満の場合には、マグネシアの塩基性の効果がほとんど発揮されずに、炭素析出が激しく起こり、また、Mgの添加量が、モル比で0.97を超える場合には、触媒活性種成分が少なくなるため、触媒活性がほとんど得られない。

## 【0038】

また、上記複合酸化物中のOの含有量は、M、Ni、Mgの陽性元素と電気的中性を保つのに必要な量であればよく、NiやMgが酸化物中で2価の陽イオンとして存在するために、基本的には、NiやMgのモル数の和に対して、モル比で1となるが、調製条件や、Mの導入により結晶構造中に空孔や格子間原子等の格子欠陥が存在する場合には、1から多少ずれを生じることがある。

20

## 【0039】

なお、本発明における複合酸化物とは、岩塩型結晶構造をとるMgOのカチオンサイトに位置するMgの一部が、Ni及びMに置換した単相の固溶体であってもよいし、各元素の単独酸化物の混合物、又は、NiとMgの固溶体酸化物とMの酸化物の混合物、若しくは、MgO母構造とは異なる結晶構造のNi-Mg-M系酸化物であってもよい。

## 【0040】

本発明の第二の炭化水素改質用触媒は、Ni、Mgを含む複合酸化物、及び、前述の $aM \cdot bNi \cdot cMg \cdot dO$ で表される組成を有する複合酸化物の一方又は両方に、シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物を加えてなることを特徴とする複合酸化物である。

30

## 【0041】

さらに、上記複合酸化物においては、酸化物中のシリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物の含有量が1～90質量%であることが好ましい。シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物の添加量が、全量に対して1質量%未満の場合には、添加効果がほとんど見られず、一方、添加量が90質量%を超える場合には、主触媒のNi量が極端に少なくなるため、十分な触媒活性が得られない恐れがある。

## 【0042】

ここで、 $aM \cdot bNi \cdot cMg \cdot dO$ で表される組成を有する複合酸化物の調製方法を以下に例示するが、特にこれらに制限されるものではない。

40

## 【0043】

## (I) 含浸担持法

ニッケル化合物を水又は有機溶媒に溶解させた溶液をマグネシア、Mの酸化物粉末上に滴下する等、マグネシア及びMの酸化物粒子表面に、ニッケル化合物を、インシピエントウエットネス法、蒸発乾固法等の通常含浸法によって、担持させ、触媒前駆体を調製する。

## 【0044】

このようにして調製した前駆体を50～150において乾燥し、水又は有機溶媒を除去

50

する。その際、有機溶媒を用いた場合には、経済性の面から有機溶媒を回収し、再使用することが望ましい。

【0045】

次いで、得られたニッケル化合物担持マグネシア - M系酸化物粉末からなる触媒前駆体を、空气中900 程度で焼成し、炭化水素の改質用触媒とする。この温度は、ニッケル化合物の熱分解温度及びその速度、また、安全性の面等を考慮して決める。

【0046】

このようにして調製した酸化ニッケル担持マグネシア - M系酸化物粉末触媒は、そのまま用いてもよいが、通常の乾式成形機を用いて成形してもよい。この際の成形機としては、成形機であればいずれでもよく、例えば、打錠機、ブリケットマシン等の圧縮成形機等が好適に用いられる。

10

【0047】

また、その場合の成形体の形状は、球状、シリンダー状、リング状、小粒状等いずれでもよい。

【0048】

さらに、粒度の揃った触媒が必要な場合には、得られたタブレットを粉碎し、篩い分けして整粒する。ここでも、粉碎機は特に制約するものではなく、例えば、乾式粉碎機が好適に用いられる。

【0049】

(II) 共沈 - 物理混合法

ニッケル化合物、マグネシウム化合物を所定の比に混合して、混合水溶液を作成し、その中へ沈殿剤としてカリウム化合物等を滴下し、pHを上げて、水酸化物の形で沈殿物を形成させた後、加温しながら沈殿溶液を攪拌し、熟成する。その沈殿溶液を吸引ろ過した後、熱水で過剰の沈殿剤の金属成分を洗浄し、50 ~ 150 において十分乾燥し、水分を除去する。

20

【0050】

次いで、得られた沈殿物に、空气中1000 程度の温度で固溶体化処理を施す。

【0051】

このようにして調製したニッケル/マグネシア固溶体酸化物に、Mの酸化物粉末を、Mのモル比が0.02 ~ 0.99の範囲となるように添加し、全体が均一になるよう、例えば、乳鉢等を用いて、十分混合する。さらに、これら混合物を、空气中1000 程度で焼成して、ニッケル/マグネシア固溶体酸化物へMの酸化物を固溶させてもよい。

30

【0052】

この混合物をペレットとして用いる場合には、(I)に記載の方法等で成形する。また、最終的に粒度の揃った粉末が必要な場合は、さらに、(I)と同様に粉碎し、整粒する。

【0053】

(III) 共沈法

ニッケル化合物、マグネシウム化合物、Mの化合物を所定の比に混合して、混合水溶液を作成する他は、(II)と同様にして、ニッケル、マグネシウム、Mを含んだ水酸化物の沈殿物を調製し、乾燥、焼成を行って、複合酸化物を調製する。

40

【0054】

また、Ni、Mgを含む複合酸化物、及び、前述の  $aM \cdot bNi \cdot cMg \cdot dO$  で表される組成を有する複合酸化物の一方又は両方に、シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれた少なくとも1種類の酸化物を複合させる場合には、例えば、上記(I)の含浸担持法において、マグネシア粉末、又は、マグネシア、Mの酸化物の混合粉末へこれら酸化物を混合したものに、ニッケル化合物を含浸担持する、又は、(II)の共沈 - 物理混合法において、共沈法で得られたニッケル/マグネシア固溶体酸化物に、必要に応じてMの酸化物粉末と共に、これら酸化物粉末を混合する、あるいは、(III)の共沈法において得られた複合酸化物に、焼成後にシリカ、アルミナ、ゼオライトとなり得る成分を含んだスラリーを添加、混合した後に乾燥、焼成する、等の各種調製方法によって得ることができる

50



が、特に、これらに制限されるものではない。

【0055】

この複合酸化物をペレットとして用いる場合には、(I)に記載の方法等で成形する。また、最終的に粒度の揃った粉末が必要な場合は、さらに、(I)に記載の方法と同様に粉碎し、整粒する。

【0056】

次に、本発明の炭化水素又は硫黄化合物含有炭化水素の改質方法について述べる。

【0057】

この方法は、上述した各種Ni-Mg-M複合酸化物、若しくは、該複合酸化物及びNi、Mgを含む複合酸化物の一方又は両方に、シリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物を加えた複合酸化物、若しくは、上記複合酸化物中のシリカ、アルミナ、ゼオライトから選ばれる少なくとも1種類の酸化物の含有量が1~90質量%である複合酸化物の中から少なくとも1種を触媒として用い、炭化水素又は硫黄化合物含有炭化水素から合成ガス及び水素の一方又は両方を得るものである。

10

【0058】

さらに、炭化水素中の炭素のモル数に対して、外部供給される改質物質のモル比が0.5~6の雰囲気下で改質反応を行うこと、反応温度500~1300で改質反応を行うこと、及び、反応圧力0.1~20MPaの条件で改質反応を行うことが望ましい。

【0059】

ここで、炭化水素の改質に対して、Ni-Mg-M複合酸化物が高い反応速度で炭化水素を改質することができる理由は、Mの高い還元性により改質反応の主触媒として機能するか、又は、主触媒成分であるNiの還元度を高める(より金属状態に近づける)、若しくは、Niの反応進行に伴うカチオンへの酸化を防ぎ、金属状態を維持する、等の活性種であるNiの触媒機能を促進する助触媒効果が発揮されるためと推察する。

20

【0060】

また、硫黄化合物含有炭化水素の改質に対し、Ni-Mg-M複合酸化物が高い活性を示す理由は、複合酸化物表面に存在する活性金属であるNiが金属の状態で高分散することにより、安定且つ不活性なニッケル硫化物の形成が困難になるため、若しくは、Mの硫黄に対する反応性がNiよりも高く、ニッケル硫化物の形成を抑制する効果が発揮されるためと推察する。

30

【0061】

また、炭化水素中の炭素のモル数に対する外部供給される改質物質(水蒸気や二酸化炭素等)のモル比については、炭化水素又は硫黄化合物含有炭化水素が適度な濃度の改質物質と高効率に改質反応が進むことが好ましく、このモル比が0.5未満であると、炭化水素に対する改質物質の量が不足して、改質活性が高くならなかつたり、炭素析出が増大する恐れがあるという問題があり、またこのモル比が6を超える場合には、過剰に加えられた改質物質により触媒自体が酸化されて、活性が劣化したり、エネルギー効率が低下してしまう恐れが高くなる。

【0062】

反応温度については、炭化水素又は硫黄化合物含有炭化水素が高効率で改質されて、高い生産性で合成ガスを製造するのが好ましく、500より低温で反応を進行させた場合、炭化水素の改質反応が吸熱反応であるため、平衡転化率が下がること、及び、反応速度が下がること等の理由から、触媒活性が大きく低下し、反応効率が悪くなることがある。

40

【0063】

また、1300を超える温度で反応させた場合には、触媒のシンタリングがおこる恐れがあることや、反応器を構成する材料への負担が大きく、反応器を長期にわたり安定に運転することが困難になること、及び、反応器に用いる材料が非常に高価になるという問題が生ずることがある。

【0064】

反応圧力については、炭化水素又は硫黄化合物含有炭化水素の改質反応が、高い生産性、

50

且つ、コンパクトな装置で改質可能な加圧下で進むのが好ましいが、20 MPaを超える圧力下では、平衡転化率が下がり、反応効率を高められないという問題や、炭素析出が起こりやすくなる恐れがあり、また、装置のコンパクト化は図れるものの、その圧力に備えた高圧用設備、反応器用材料が必要となり、設備費が高価になる等の恐れがある。

【0065】

一方、0.1 MPa未満の圧力下では、平衡的には有利な方向ではあるものの、生産性が高くないという問題や、高圧反応へ供給する場合には、得られた合成ガスをそのまま供給できないという問題がある。

【0066】

また、本改質反応で得られる合成ガスや水素をメタノール合成やフィッシャー-トロプシュ合成等に利用する場合には、各々の反応圧力と等しい圧力で改質するのが好ましい。 10

【0067】

本発明における炭化水素又は硫黄化合物含有炭化水素の改質用触媒を構成する各元素に関しては、いろいろな機能を有すると思われるが、現在のところ、主な機能として以下のよう  
に考察する。

【0068】

すなわち、Ni-Mg-M複合酸化物中の主触媒成分であるNiは、複合酸化物中に金属状態で高分散しているため、高い反応速度条件下でも改質反応を進めることが可能であり、且つ、硫黄化合物が含まれる雰囲気下であっても高い活性を発現する。

【0069】

また、Mgは、酸化物の状態が存在して高塩基性を示し、炭素析出を大幅に抑制して、触媒活性の長寿命化に大きな役割を果たす。 20

【0070】

また、Mは、一般的な触媒の担体や炭素析出を抑制する助触媒としての機能ではなく、改質反応の主触媒、又は、Niの触媒機能を促進する助触媒としての機能を発揮するものと考えられる。

【0071】

また、Ni-Mg複合酸化物、及び、Ni-Mg-M複合酸化物の一方又は両方に、シリカ、アルミナ、ジルコニアの各酸化物を添加した複合酸化物中のシリカ、アルミナ、ジルコニアの各酸化物は、複合酸化物固相内でNi含有酸化物相が高度に分散した状態を形成し、各Ni含有酸化物相から固相析出するNiをより高分散させることが可能になる機能を発揮するものと考えられる。 30

【0072】

【実施例】

(実施例1)

塩化酸化ジルコニウムと酢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10:15:75になるように精秤して、60の加温下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、スターラーで十分に攪拌した。

【0073】

その後、60で保持したまま1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12時間乾燥後、空气中950にて20時間焼成を行い、モル比で、0.10Zr0.15Ni0.75Mgの固溶体酸化物を得た。 40

【0074】

この固溶体酸化物粉末を、圧縮成形器で600 kg/cm<sup>2</sup>でプレスした後、十分に粉碎して、100~300メッシュ(63~150 μm)に整粒することにより、触媒を調製した。このようにして、0.10Zr0.15Ni0.75Mg複合酸化物の触媒粉末を得た。

【0075】

予め管内部の中央位置に石英皿を取りつけた石英製反応管に、この触媒粉末約1gを充填 50

し、反応管を流動床型反応器の所定の位置にセットした。

【0076】

改質反応を始める前に、まず、反応器を、アルゴンガス雰囲気下で900℃まで昇温した後、水素ガスを50ml/分流通しながら、900℃で30分間還元処理を行った。

【0077】

メタンガス、水素ガス、アルゴンガスをメタン50モル%、水素30モル%、二酸化炭素5モル%、アルゴン15モル%になるように調整後、表1に示すような種々のガス流量になるよう、マスフローコントローラーで制御して、反応器へ導入し、又は、各種濃度の硫化水素を含有するように添加し、さらには、メタンと改質物質（水蒸気+二酸化炭素）のモル比が、以下に示す割合になるように、ウォーターポンプを調節して、反応管内に供給した。

10

【0078】

ここで、反応条件は、以下のとおりである。

【0079】

水蒸気改質の反応温度 : 500 ~ 1300

水蒸気改質の反応圧力 : 0.1 ~ 2.0 MPa

硫化水素濃度 : 0 ~ 2000 ppm

改質物質（水蒸気+二酸化炭素）/メタン比 : 0.5 ~ 6

水蒸気改質反応のW/F（触媒重量/ガス流量）: 0.5 ~ 5 g h / mol

反応生成ガスの成分に関しては、流動床型反応器の出口から排出された生成ガスを一旦氷温トラップに経由させた後、ガスクロマトグラフィー（ヒューレットパッカード製HP6890）に注入して分析を行った。ガスクロマトグラフィーで用いたカラムには、Unibeads C60/80（GLサイエンス製）を、検出器にはTCDを用いた。

20

【0080】

改質反応の反応度合は、メタン転化率で判断し、そのメタン転化率は、出口ガス中の各成分の濃度より、以下の式により算出した。

【0081】

【数1】

$$[\text{メタン転化率}(\%)] = 100 - \frac{[\text{メタン濃度}(\%)] \times 100}{[\text{メタン濃度}(\%)] + [\text{CO濃度}(\%)] + [\text{CO}_2\text{濃度}(\%)]} \quad 30$$

【0082】

各種条件での改質反応後のメタン転化率は、表1のようになった。

【0083】

【表1】

40

表 1

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
反応温度(°C)	800	800	800	800	800	500	1300	850
反応圧力(MPa)	2	2	20	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
H <sub>2</sub> S濃度(ppm)	0	0	0	0	0	20	20	2000
W/F (gh/mol)	5	0.5	1.5	5	5	5	5	5
改質物質/メタン比	2	2	2	0.5	6	2	2	2
メタン転化率(%)	75.0	69.7	25.1	92.3	95.1	38.2	98.4	52.3

10

## 【0084】

表1のNo. 1、2の結果、本測定条件下では、W/Fの変化に対して活性がほとんど変化せず、高い反応速度で改質反応が行われることが判明した。また、No. 4、5の結果は、改質物質/メタン比を大きく変化させても、本測定条件下では、改質反応率がほぼ一定で、改質物質量によらず、高い反応率で反応が進むことを示唆している。

## 【0085】

さらに、No. 6、7の結果は、H<sub>2</sub>Sを一定濃度随伴した雰囲気下で反応温度を大きく変化させた場合、温度により反応率は変化したものの、500の低温でも、比較的高い反応率で改質が進むことを表している。

20

## 【0086】

また、No. 5、8の結果の比較より、H<sub>2</sub>Sを高濃度(2000ppm程度)に随伴した雰囲気下でも、ある程度高い活性を維持したまま、改質反応が進んでいることがわかる。

## 【0087】

(実施例2)

塩化酸化ジルコニウム、酢酸ニッケル、硝酸マグネシウムを、表2のモル比とした以外は、実施例1と同様にして、ジルコニウム/ニッケル/マグネシウム固溶体酸化物を調製して、種々の組成の複合酸化物を得た。一連の複合酸化物粉末を用いた改質反応は、実施例1と全く同様に行った。各反応条件でのメタン転化率を表2に示す。

30

## 【0088】

【表2】

表 2

No.	9	10	11	12	13	14	15	16
Zr/Ni/Mgモル比	2/3/95	3/5/92	2/10/88	5/10/85	12/10/78	5/15/80	30/15/55	20/50/30
反応温度(°C)	850	850	850	850	850	850	850	850
反応圧力(MPa)	2	2	2	2	2	2	2	2
H <sub>2</sub> S濃度(ppm)	0	0	0	0	0	0	0	0
W/F (gh/mol)	5	5	5	5	5	5	5	5
改質物質/タン比	2	2	2	2	2	2	2	2
メタン転化率(%)	66.7	71.2	75.0	78.3	81.2	82.1	85.4	86.2

10

20

30

40

## 【0089】

表 2 の結果、いずれの組成の触媒でも高いメタン転化率を示し、高活性な触媒であることがわかる。また、特に、No. 11 ~ 13 と 14、15 の結果を比較すると、Zr の添加量の増加と共にメタン転化率が向上し、Zr の助触媒としての添加効果が明確に認められる。

## 【0090】

(実施例 3)

50

塩化酸化ジルコニウムの代わりにモリブデン酸アンモニウムを用いた以外は、実施例 1 と同様にしてモリブデン/ニッケル/マグネシウム固溶体酸化物を調製し、 $0.10\text{Mo}0.15\text{Ni}0.75\text{Mg}$  複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を用いた改質反応は、実施例 1 と全く同様に行った。各反応条件でのメタン転化率を表 3 に示す。

【0091】

【表 3】

表 3

No.	17	18	19	20	21	22
反応温度(°C)	800	800	800	500	1300	850
反応圧力(MPa)	2	2	0.1	0.1	0.1	0.1
H <sub>2</sub> S濃度(ppm)	0	0	0	20	20	2000
W/F (gh/mol)	5	0.5	5	5	5	5
改質物質/メタン比	2	2	6	2	2	2
メタン転化率(%)	73.4	67.2	94.7	36.3	98.0	50.1

10

20

【0092】

表 3 より、 $\text{Mo-Ni-Mg}$  の複合酸化物は、 $\text{Zr-Ni-Mg}$  の複合酸化物と比較して、全体的に活性がやや低いものの、それぞれの傾向はほぼ同じであり、高い反応速度で、且つ、硫黄化合物を高濃度に含有した炭化水素雰囲気下でも、ある程度高い活性を維持したまま改質反応を進めることが可能であるため、本複合酸化物触媒は炭化水素の改質用触媒として非常に有望である。

【0093】

(実施例 4)

塩化酸化ジルコニウムの代わりに酢酸マンガンを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、マンガン/ニッケル/マグネシウム固溶体酸化物を調製し、 $0.10\text{Mn}0.15\text{Ni}0.75\text{Mg}$  複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“ A ”とする。

30

【0094】

また、塩化酸化ジルコニウムの代わりに硝酸亜鉛を用いて固溶体酸化物を調製し、 $0.10\text{Zn}0.15\text{Ni}0.75\text{Mg}$  複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“ B ”とする。

【0095】

同様に、塩化バナジウムを用いて固溶体酸化物を調製し、 $0.10\text{V}0.15\text{Ni}0.75\text{Mg}$  複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“ C ”とする。

【0096】

さらに、塩化タンタルを用いて固溶体酸化物を調製し、 $0.10\text{Ta}0.15\text{Ni}0.75\text{Mg}$  複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“ D ”とする。

40

【0097】

また、塩化チタンを用いて固溶体酸化物を調製し、 $0.10\text{Ti}0.15\text{Ni}0.75\text{Mg}$  複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“ E ”とする。

【0098】

同様に、酸化ハフニウムを用いて固溶体酸化物を調製し、 $0.10\text{Hf}0.15\text{Ni}0.75\text{Mg}$  複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“ F ”とする。

【0099】

これら一連の複合酸化物粉末を用いた改質反応は、実施例 1 と全く同様に行った。各反応

50

条件でのメタン転化率を表 4 に示す。

【 0 1 0 0 】

【 表 4 】

表 4

No.	23	24	25	26	27	28
触媒	A	B	C	D	E	F
反応温度(°C)	800	800	800	800	800	800
反応圧力(MPa)	2	2	2	2	2	2
H <sub>2</sub> S濃度(ppm)	0	0	0	0	0	0
W/F(gh/mol)	5	5	5	5	5	5
改質物質/メタン比	2	2	2	2	2	2
メタン転化率(%)	72.8	67.2	68.7	74.2	70.1	73.1

10

【 0 1 0 1 】

20

表 4 より、触媒 A ~ F の各複合酸化物は、Zr - Ni - Mg の複合酸化物に近い触媒活性を示し、高い反応速度で改質反応を進めることが可能であるため、本複合酸化物触媒は、炭化水素の改質用触媒として、非常に有望である。

【 0 1 0 2 】

(実施例 5)

塩化酸化ジルコニウムの代わりに塩化ニオブを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ニオブ/ニッケル/マグネシウム固溶体酸化物を調製し、0.10Nb0.15Ni0.75Mg 複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“G”とする。

【 0 1 0 3 】

また、塩化酸化ジルコニウムの代わりに、硝酸クロムを用いて固溶体酸化物を調製し、0.10Cr0.15Ni0.75Mg 複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“H”とする。

30

【 0 1 0 4 】

同様に、タングステン酸アンモニウムを用いて固溶体酸化物を調製し、0.10W0.15Ni0.75Mg 複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“I”とする。

【 0 1 0 5 】

さらに、硝酸銅を用いて固溶体酸化物を調製し、0.10Cu0.15Ni0.75Mg 複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“J”とする。

【 0 1 0 6 】

また、硝酸カドミウムを用いて固溶体酸化物を調製し、0.10Cd0.15Ni0.75Mg 複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“K”とする。

40

【 0 1 0 7 】

同様に、硝酸アルミニウムを用いて固溶体酸化物を調製し、0.10Al0.15Ni0.75Mg 複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“L”とする。

【 0 1 0 8 】

さらに、酢酸ケイ素を用いて固溶体酸化物を調製し、0.10Si0.15Ni0.75Mg 複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“M”とする。

【 0 1 0 9 】

これら一連の複合酸化物粉末を用いた改質反応は、実施例 1 と全く同様に行った。各反応条件でのメタン転化率を表 5 に示す。

50

【 0 1 1 0 】

【 表 5 】

表 5

No.	29	30	31	32	33	34	35
触媒	G	H	I	J	K	L	M
反応温度(°C)	800	800	800	800	800	800	800
反応圧力(MPa)	2	2	2	2	2	2	2
H <sub>2</sub> S濃度(ppm)	0	0	0	0	0	0	0
W/F (gh/mol)	5	5	5	5	5	5	5
改質物質/メタン比	2	2	2	2	2	2	2
メタン転化率(%)	74.8	66.8	71.5	67.7	70.1	67.1	73.4

10

【 0 1 1 1 】

表 5 より、触媒 G ~ L の各複合酸化物は、Zr - Ni - Mg の複合酸化物に近い触媒活性を示し、高い反応速度で改質反応を進めることが可能であるため、本複合酸化物触媒は、炭化水素の改質用触媒として非常に有望である。

20

【 0 1 1 2 】

(実施例 6)

酢酸ニッケルと硝酸マグネシウムを、ニッケルとマグネシウムの原子比が 1 : 9 になるように精秤する以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケル / マグネシウム固溶体酸化物を得た。

【 0 1 1 3 】

この固溶体酸化物粉末に、同じ質量精秤した高純度シリカ粉末を添加し、十分に混合し、圧縮成形器を用いて、この混合物を  $600 \text{ kg/cm}^2$  でプレスした後、十分に粉碎して、100 ~ 300 メッシュ (63 ~ 150  $\mu\text{m}$ ) に整粒することにより、触媒を調製した。

30

【 0 1 1 4 】

このようにして得られた複合酸化物粉末を用いた改質反応は、実施例 1 と全く同様に行った。各反応条件でのメタン転化率を表 6 に示す。

【 0 1 1 5 】

【 表 6 】



表 6

No.	36	37	38	39	40	41
反応温度(°C)	850	850	850	500	1300	850
反応圧力(MPa)	2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硫化水素濃度(ppm)	0	0	0	20	20	2000
W/F (gh/mol)	5	5	5	5	5	5
水蒸気/メタン比	2	0.5	6	2	2	2
メタン転化率(%)	80.6	96.3	98.1	37.3	99.6	53.8

10

## 【0116】

表6より、Ni-Mg-Siの複合酸化物は、炭化水素及び硫黄化合物含有炭化水素に対して、メタンの水蒸気改質反応によるメタン転化率が非常に高いことがわかる。

## 【0117】

(実施例7)

実施例6と同様にして、ニッケルとマグネシウムを含んだ沈殿物を調製した後、シリカゾルを焼成後の触媒中のSiO<sub>2</sub>が20質量%、50質量%、70質量%の割合になるように添加し、スラリーを調製した。同様に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を50質量%、ゼオライトを50質量%の割合になるように添加してスラリーを調製した。

20

## 【0118】

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20時間、焼成した。さらに、得られた固溶体酸化物を粉碎して、100~300メッシュ(63~150μm)に整粒した。各々の複合酸化物粉末を触媒“N”、“O”、“P”、“Q”、“R”とする。

## 【0119】

このようにして得られた複合酸化物粉末を用いた改質反応は、実施例1と全く同様に行った。各反応条件でのメタン転化率を表7に示す。

30

## 【0120】

【表7】

表 7

No.	42	43	44	45	46	47	48	49
触媒No.	N	N	O	O	P	P	Q	R
反応温度(°C)	900	900	900	900	900	900	900	900
反応圧力(MPa)	2	0.1	2	0.1	2	0.1	2	2
硫化水素濃度(ppm)	0	20	0	20	0	20	0	0
W/F (gh/mol)	5	5	5	5	5	5	5	5
水蒸気/メタン比	2	2	2	2	2	2	2	2
メタン転化率(%)	84.4	76.9	90.3	84.0	86.3	79.1	89.4	89.1

40

## 【0121】

50

表7より、Ni-Mg-Siの複合酸化物は、シリカの添加量により多少メタン転化率が変化するが、上記のいずれの触媒でもその転化率の値は非常に高い。また、炭化水素及び硫黄化合物含有炭化水素の改質反応に対するシリカの触媒活性の向上効果が明確に認められる。

【0122】

また、アルミナ、ゼオライトを添加した場合にも、同様に触媒活性の向上効果が認められる。したがって、本複合酸化物触媒は、炭化水素の改質用触媒として非常に有望である。

【0123】

(実施例8)

実施例1で得られたジルコニウム/ニッケル/マグネシウム複合酸化物に対して、シリカ粉末を1質量%となるように秤量して、乳鉢で十分混合してシリカ含有Zr-Ni-Mg複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を触媒“S”とする。

【0124】

同様に、シリカ50質量%混合物、シリカ90質量%混合物、Y型ゼオライト10質量%混合物、 $\gamma$ -アルミナ40質量%混合物、シリカ30質量%及び $\gamma$ -アルミナ20質量%を混合して得た各酸化物粉末を、各々触媒“T”、“U”、“V”、“W”、“X”とする。

【0125】

このようにして得られた複合酸化物粉末を用いた改質反応は、実施例1と全く同様に行った。各反応条件でのメタン転化率を表8に示す。

【0126】

【表8】

表8

No.	50	51	52	53	54	55
触媒No.	S	T	U	V	W	X
反応温度(°C)	900	900	900	900	900	900
反応圧力(MPa)	2	2	2	2	2	2
硫化水素濃度(ppm)	0	0	0	0	0	0
W/F (gh/mol)	5	5	5	5	5	5
水蒸気/メタン比	2	2	2	2	2	2
メタン転化率(%)	91.3	94.7	85.5	87.6	92.9	94.1

【0127】

表8より、シリカ、アルミナ、ゼオライトを混合したZr-Ni-Mg複合酸化物は、シリカ、アルミナ、ゼオライトの添加量により多少メタン転化率が変化するが、上記のいずれの触媒でも、添加しない系と比べて、その転化率の値は向上し、シリカ、アルミナ、ゼオライトの添加効果が明確に認められる。

【0128】

(比較例1)

酢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た他は、実施例1と同様にして、ニッケル/マグネシウム固溶体酸化物を調製し、0.10Ni0.90Mg複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を用いた改質反応は、実施例1と全く同様に行った。各反応条件でのメタン転化率を表9に示す。

【0129】

【表 9】

表 9

No.	56	57	58	59	60	61	62
反応温度(°C)	800	800	800	800	500	1300	850
反応圧力(MPa)	2	2	20	0.1	0.1	0.1	0.1
硫化水素濃度(ppm)	0	0	0	0	20	20	2000
W/F (gh/mol)	5	0.5	1.5	5	5	5	5
改質物質/メタン比	2	2	2	0.5	2	2	2
メタン転化率(%)	57.2	49.1	12.5	79.5	9.8	84.1	8.2

10

## 【0130】

表9のNo. 56、59より、ニッケル/マグネシウム系固溶体触媒は、硫化水素を含有しない炭化水素の系では、比較的高い活性を示すものの、本発明の実施例に比べるとメタン転化率は低く、しかも、W/Fが小さくなる(No. 57)、又は、反応圧力が高くなる(No. 58)に従って、メタン転化率が大幅に低下し、高い反応速度で改質反応を進めることができないことがわかる。

20

## 【0131】

また、硫化水素を含有した炭化水素では、No. 60~62より、硫化水素濃度が高くなるにつれて大幅な活性低下が起こることから、ニッケル/マグネシウム固溶体触媒は、硫化水素を含有した炭化水素の改質では高い活性を得ることができない。

## 【0132】

(比較例2)

塩化酸化ジルコニウムと酢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、0.1:0.3:9.6になるように精秤する以外は、実施例1と同様にして、ジルコニウム/ニッケル/マグネシウム固溶体酸化物を調製し、 $0.01Zr0.03Ni0.96Mg$ 複合酸化物を得た。この複合酸化物粉末を用いた改質反応は、実施例1と全く同様に行った。各反応条件でのメタン転化率を表10に示す。

30

## 【0133】

【表10】

表10

No.	63	64	65	66	67	68
反応温度(°C)	800	800	800	500	1300	850
反応圧力(MPa)	2	2	0.1	0.1	0.1	0.1
硫化水素濃度(ppm)	0	0	0	20	20	2000
W/F (gh/mol)	5	0.5	5	5	5	5
改質物質/メタン比	2	2	0.5	2	2	2
メタン転化率(%)	59.5	51.3	82.1	23.1	86.6	10.3

40

50

## 【0134】

表10より、ジルコニウムの添加量が少ない0.01Zr0.03Ni0.96Mg複合酸化物触媒は、硫化水素が含有されている炭化水素では、表9の結果と比べて、比較的高いメタン転化率を示し、硫化水素共存下でもやや高い活性を示すものの、本発明の実施例に比べると十分なものではない。また、硫化水素を含まない炭化水素に対しては、ジルコニウムの添加による活性向上効果がほとんど見られず、低いメタン転化率にとどまった。

## 【0135】

## 【発明の効果】

本発明は、高い反応速度での炭化水素の改質に有用な触媒及びこれを用いた炭化水素又は硫黄化合物を含んだ炭化水素の改質方法を提供するものであり、本発明により、以下の効果が顕著に認められる。

10

## 【0136】

(a) 炭化水素の改質に対して高い反応速度での改質が可能であり、改質ガスの生産性が高い。

## 【0137】

(b) 硫黄化合物を高濃度に含有する硫黄被毒の過酷な条件下であっても高い改質活性を発現する。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/88	B 0 1 J 29/072	M
B 0 1 J 23/889	B 0 1 J 29/14	M
B 0 1 J 29/072	C 0 1 B 3/40	
B 0 1 J 29/14	B 0 1 J 23/84	3 1 1 M
C 0 1 B 3/40	B 0 1 J 23/84	3 0 1 M

(72)発明者 藤本 健一郎

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

Fターム(参考) 4G069 AA02 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA02B BA07A BA07B BB06A  
 BB06B BC10A BC10B BC16A BC16B BC31A BC31B BC35A BC35B BC36A  
 BC36B BC50A BC50B BC51A BC51B BC52A BC52B BC54A BC54B BC55A  
 BC55B BC56A BC56B BC58A BC58B BC59A BC59B BC60A BC60B BC62A  
 BC62B BC68A BC68B BD05A BD05B CC17 DA05 EA01Y ED07 FA01  
 FB07 FB09 FB14 FB30 FC08 ZA04B  
 4G140 EA03 EA06 EC02