

(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2014-73436

(P2014-73436A)

(43) 公開日 平成26年4月24日(2014.4.24)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/78</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J 23/78	M 4 G 1 4 0
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/889</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J 23/84	3 1 1 M 4 G 1 6 9
<b>C 0 1 B</b>	<b>3/40</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 1 B 3/40	4 H 0 6 0
<b>C 1 0 K</b>	<b>1/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C 1 0 K 1/20	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2012-221084 (P2012-221084)  
 (22) 出願日 平成24年10月3日 (2012.10.3)

(71) 出願人 000006231  
 株式会社村田製作所  
 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号  
 (74) 代理人 100085143  
 弁理士 小柴 雅昭  
 (72) 発明者 菅原 成雄  
 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  
 (72) 発明者 斉藤 芳則  
 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  
 (72) 発明者 神原 信志  
 岐阜県岐阜市柳戸1番1 岐阜大学工学部  
 内  
 Fターム(参考) 4G140 EA03 EC02 EC05 EC07  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素改質触媒、ならびにそれを用いた炭化水素改質方法およびタール改質方法

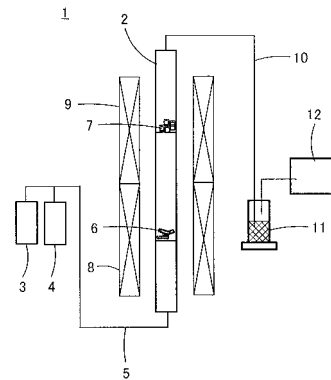
(57) 【要約】

【課題】ペロブスカイト型複合酸化物をもって構成される炭化水素改質触媒であって、バイオマス等の炭化水素の改質反応をより低温で可能とする。

【解決手段】炭化水素改質触媒は、SrおよびBaの少なくとも一方のアルカリ土類金属元素と、TiおよびZrの少なくとも一方の第1の遷移金属元素と、からなるペロブスカイト型複合酸化物、MnおよびCoの少なくとも一方の第2の遷移金属元素、ならびに、活性成分である金属または金属酸化物を含む。たとえば、この触媒7は、反応管2内において、バイオマス6の下流側に配置され、バイオマス6および触媒7がヒータ8, 9によって加熱される。バイオマス6の改質反応により一酸化炭素と水素との混合物である合成ガスが生成されるとともに、タールも発生するが、タールは、触媒7によって分解され、一酸化炭素と水素とを生成し、その量が減じられる。

【選択図】 図1

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

S r および B a の少なくとも一方のアルカリ土類金属元素と、T i および Z r の少なくとも一方の第 1 の遷移金属元素と、からなるペロブスカイト型複合酸化物、M n および C o の少なくとも一方の第 2 の遷移金属元素、ならびに、活性成分である金属または金属酸化物を含む、炭化水素改質触媒。

## 【請求項 2】

前記アルカリ土類金属元素は B a であり、前記第 1 の遷移金属元素は Z r である、請求項 1 に記載の炭化水素改質触媒。

## 【請求項 3】

前記活性成分は N i である、請求項 1 または 2 に記載の炭化水素改質触媒。

## 【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の改質触媒を用いて炭化水素の改質を行なう、炭化水素改質方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の改質触媒を用いてバイオマスのガス化時に発生するタールの改質を行なう、タール改質方法。

## 【請求項 6】

タールの改質温度が 4 5 0 ~ 6 0 0 である、請求項 5 に記載のタール改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、活性成分としての金属または金属酸化物を担持したペロブスカイト型複合酸化物からなる炭化水素改質触媒、ならびにそれを用いた炭化水素改質方法およびタール改質方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

たとえば特開平 9 - 7 1 4 1 0 号公報（特許文献 1）および特開平 1 0 - 1 9 4 7 0 3 号公報（特許文献 2）には、メタンなどの低級炭化水素から、改質反応により、一酸化炭素と水素との混合物である合成ガスを製造する方法が記載されている。これら特許文献 1 および 2 に記載される方法では、アルカリ土類金属元素とチタンとの原子比が実質的に 1 / 1 となるペロブスカイト構造を有する複合酸化物触媒が用いられる。

## 【0003】

一方、バイオマス等の高級炭化水素を改質しようとした場合、副成分としてタールが発生し、改質効率が低下するという問題がある。タールの発生を抑制するためには、通常、改質反応をたとえば 8 0 0 ~ 1 0 0 0 といった比較的高温で実施する必要がある。

## 【0004】

そこで、バイオマスの改質温度の低温化が望まれるところであるが、この要望に応え得る技術として、たとえば特開 2 0 0 8 - 2 3 8 0 1 2 号公報（特許文献 3）に記載されたものがある。特許文献 3 では、触媒金属を担持した式： $M / A B O_3$  で表わされるペロブスカイト型複合酸化物からなるタール分解触媒を用いて、バイオマスの熱分解によるガス化ガス中のタールを分解する方法が記載されている。なお、上記式中、A は、L a、B a、S r、C a であり、B は、T i、C r、M n、F e、C o、N i、A l、Z r、N b、S n または C e であり、M は、F e、C o、N i、R u、R h、P d、O s、I r および P t から選ばれた 1 種または 2 種以上の金属元素である。

## 【0005】

上記特許文献 3 に記載の技術によれば、バイオマスの改質温度を 7 5 0 ~ 8 5 0 というように比較的低温化できる。しかしながら、経済上の観点からは、改質温度のさらなる低温化が望まれるが、現状では、さらなる低温化を可能とする触媒は未だ実用化されてい

10

20

30

40

50

ない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平9-71410号公報

【特許文献2】特開平10-194703号公報

【特許文献3】特開2008-238012号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

そこで、この発明の目的は、炭化水素の改質反応をより低温で可能とする炭化水素改質触媒を提供しようとすることである。

【0008】

この発明の他の目的は、上述した炭化水素改質触媒を用いて実施される、炭化水素改質方法を提供しようとする事、および、より特定のなタール改質方法を提供しようとする事である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

この発明は、まず、炭化水素改質触媒に向けられる。この発明に係る炭化水素改質触媒は、上述した技術的課題を解決するため、S rおよびB aの少なくとも一方のアルカリ土類金属元素と、T iおよびZ rの少なくとも一方の第1の遷移金属元素と、からなるペロブスカイト型複合酸化物、M nおよびC oの少なくとも一方の第2の遷移金属元素、ならびに、活性成分である金属または金属酸化物を含むことを特徴としている。

20

【0010】

上述のような組成を有する炭化水素改質触媒によれば、より低温でも比較的高い改質活性を得ることができる。

【0011】

より高い改質活性を得るには、この発明に係る炭化水素改質触媒において、アルカリ土類金属元素はB aであり、第1の遷移金属元素はZ rであることが好ましく、また、活性成分はN iであることが好ましい。

30

【0012】

この発明は、また、上述した改質触媒を用いて実施される炭化水素改質方法にも向けられる。

【0013】

この発明は、さらに、上述した改質触媒を用いてバイオマスのガス化時に発生するタールの改質を行なう、タール改質方法にも向けられる。

【0014】

この発明に係るタール改質方法において、好ましくは、タールの改質温度として、450~600の温度が適用される。

【発明の効果】

40

【0015】

この発明に係る炭化水素改質触媒によれば、より低温でも比較的高い改質活性を得ることができるので、たとえば600以下といった比較的低温でも炭化水素の改質を効率的に実施することができる。

【0016】

この発明に係る炭化水素改質方法によれば、この発明に係る炭化水素改質触媒を用いるので、炭化水素の改質反応を低温化でき、炭化水素の改質のためのコストダウンを期待できる。

【0017】

この発明に係るタール改質方法によれば、比較的低温で、好ましくは、450~600

50

といった低温で、バイオマスのガス化時に発生するタールの改質を行なうことができるので、バイオマスの用途拡大に寄与するとともに、地球環境の改善にも貢献することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】炭化水素改質触媒の性能試験を実施するために用いた装置1の概略構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

この発明に係る炭化水素改質触媒は、SrおよびBaの少なくとも一方のアルカリ土類金属元素と、TiおよびZrの少なくとも一方の第1の遷移金属元素と、からなるペロブスカイト型複合酸化物、MnおよびCoの少なくとも一方の第2の遷移金属元素、ならびに、活性成分である金属または金属酸化物を含むものである。

10

【0020】

この触媒の組成を式で表わすならば、 $M/A(B_1, B_2)O_3$ となる。すなわち、Mを担持した $A(B_1, B_2)O_3$ である。ここで、Aは、SrおよびBaの少なくとも一方のアルカリ土類金属元素であり、B1は、TiおよびZrの少なくとも一方の第1の遷移金属元素であり、B2は、MnおよびCoの少なくとも一方の第2の遷移金属元素である。また、Mとしては、特許文献3において開示されたMと同様、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtから選ばれた少なくとも1種の金属元素を用いることができる。

20

【0021】

なお、好ましくは、上記AはBaであり、上記B1はZrであり、上記MはNiである。すなわち、触媒は、好ましくは、 $Ni/Ba(Zr, B_2)O_3$ の組成を有する。より低い温度で炭化水素改質活性を向上させることができるからである。

【0022】

この発明に係る炭化水素改質触媒は、低級炭化水素および高級炭化水素のいずれに対しても、比較的低温においても高い改質活性を有するが、特に、熱分解時にタールを不可避的に発生するバイオマスのような高級炭化水素に対して適用されたとき、600以下といった比較的低温においても高いタール分解活性を有するので、タール成分の効率的な改質を可能とする。

30

【0023】

その結果、この発明に係る炭化水素改質方法は、特に、タール改質方法に有利に適用され、バイオマス等の高級炭化水素の改質反応を低温化することができる。

【0024】

一般に、ペロブスカイト化合物は、これを触媒としたとき、格子内の酸素を利用した反応が考えられているが、この発明に係る触媒では、原理は明らかではないが、格子内に価数変化を起こしやすい遷移金属元素を取り込むことで、触媒活性が向上すると推測される。

【0025】

次に、図1を参照して、この発明に係る触媒の使用態様、すなわち、この発明に係る触媒を用いた炭化水素改質方法について説明する。なお、図1に示した装置1は、後述する実験例において、炭化水素改質触媒の性能試験を実施するために用いたものである。

40

【0026】

装置1は、ステンレス鋼からなる反応管2を備え、反応管2には、窒素ガス用フローメータ3および酸素ガス用フローメータ4をそれぞれ介して窒素ガスおよび酸素ガスが供給される。このとき、フローメータ3および4によって、窒素ガスと酸素ガスの比率が調整される。窒素ガスと酸素ガスとの混合ガスは、配管5を通して、反応管2の下端から導入される。

【0027】

50

反応管 2 の上流側すなわち下端側には、有機物としてのバイオマス 6 が配置され、下流側すなわち上端側には、触媒 7 が配置される。反応管 2 内のバイオマス 6 および触媒 7 は、それぞれ、反応管 2 の周囲に配置されたヒータ 8 および 9 によって加熱される。

【 0 0 2 8 】

上述の加熱により、反応管 2 内では、バイオマス 6 の改質反応が生じ、一酸化炭素と水素との混合物である合成ガスが生成される。このとき、多かれ少なかれ、タール（乾留ガス）も発生する。このタールは、触媒 7 と接触することによって分解され、一酸化炭素と水素とを生成し、その量が減じられる。このとき、触媒 7 は加熱されるが、この触媒 7 として、この発明に係る炭化水素改質触媒を用いると、加熱温度がたとえば 600 以下、好ましくは 450 ~ 600 といった比較的低温であっても、触媒 7 において高い改質活性を得ることができる。

10

【 0 0 2 9 】

上述した合成ガスは、残留したタールとともに、反応管 2 の上端から導出される。後述する実験例では、合成ガスは、配管 10 を通して、コールドトラップ 11 に導かれ、ここで、タールが回収される。そして、コールドトラップ 11 を通過した合成ガスは、ガスクロマトグラフ 12 によって分析され、さらに残留したタール濃度が測定される。

【 0 0 3 0 】

なお、この発明に係る炭化水素改質触媒によるタール含有ガスの改質方法は、改質触媒の存在下、酸素（部分酸化）、水蒸気（水蒸気改質）、二酸化炭素（炭酸ガス改質）を接触させてガス化するものであるが、この発明に係る炭化水素改質触媒は、タール以外の高級炭化水素の改質、さらには低級炭化水素の改質にも適用可能であり、特定の炭化水素に限定されるものではない。

20

【 0 0 3 1 】

この発明に係る炭化水素改質触媒の製造方法は、以下に説明する実験例において明らかにする。

【 0 0 3 2 】

[ 実験例 ]

1 . 触媒の調製

BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および NiO の各粉末を用意した。

30

【 0 0 3 3 】

次に、これら粉末を、表 1 に示すモル比となるように秤量して混合したものをボールミルにより粉碎処理した後、乾燥した。

【 0 0 3 4 】

次に、乾燥後の混合粉末を、温度 1100 で 2 時間熱処理し、表 1 に示すモル比を持つ組成の化合物を得た。

【 0 0 3 5 】

次に、この化合物にバインダと水とを加えものを、ボールミルで混合し、次いで、乾燥、および粉碎を行なうことによって、化合物粉末を得、この化合物粉末を圧縮成形機にて直径 14 mm の円柱状に成形した後、温度 1100 で 2 時間の条件で焼成した。

40

【 0 0 3 6 】

次に、得られた焼結体を乳鉢にて粉碎し、直径 1 ~ 2 mm の粒子状の触媒を得た。得られた触媒について XRD 回折を実施した。その結果、アルカリ土類金属元素と第 1 の遷移金属元素がペロブスカイト構造を成し、また、第 2 の遷移金属元素単独の酸化物相は検出されず、第 1 の遷移金属元素の一部が第 2 の遷移金属元素で置換されていることが確認できた。

【 0 0 3 7 】

表 1 において、試料 1 ~ 6 は、この発明の範囲内の実施例となるもので、Zr または Ti の 10 モル % 分が Mn または Co に置換された組成を有している。他方、試料 7 ~ 9 は、この発明の範囲外の比較例となるもので、これら試料 7 ~ 9 では、上記のような遷移金

50

属元素の置換はない。

【0038】

また、実施例としての試料1～4および比較例としての試料7は、BaZrO<sub>3</sub>系ペロブスカイト型複合酸化物である。実施例としての試料5および比較例としての試料8は、SrTiO<sub>3</sub>系ペロブスカイト型複合酸化物である。実施例としての試料6および比較例としての試料9は、BaTiO<sub>3</sub>系ペロブスカイト型複合酸化物である。

【0039】

## 2. タール分解性能試験

タール分解性能試験を実施するため、図1に示した装置1を用いた。

【0040】

図1に示すように、試料1～9の各々に係る触媒7を2g、バイオマス6としての木質チップを2g採取し、これらを反応管2内に装填した。他方、フローメータ3および4にて酸素濃度が3.81体積%になるように調整した窒素および酸素混合ガスを、反応管2内に導入し、2.1リットル/分の流量で流通させた。

【0041】

予めヒータ9により、触媒7を温度450に加熱し、設定温度に達した後、ヒータ8により、バイオマス6としての木質チップを、20/分の昇温速度で加熱し、温度400に到達後、この温度を60分間ホールドした。

【0042】

冷却後、配管10およびコールドトラップ11に残ったタールを回収し、重量法によりタール量を求めた。

【0043】

他方、反応管2内に触媒を装填しないことを除いて、上記と同様の操作を実施し、「触媒なしタール量」を求めた。

【0044】

そして、これら「タール量」および「触媒なしタール量」から、以下の式に基づき、タール分解率を算出した。

【0045】

タール分解率 [%] = { (触媒なしタール量) - (タール量) } / (触媒なしタール量) × 100

表1の「タール分解率」における「450」の欄に、各試料に係るタール分解率が示されている。

【0046】

また、BaZrO<sub>3</sub>系ペロブスカイト型複合酸化物である試料1、3および7に係る触媒については、上述したヒータ9により、温度600にまで触媒7を加熱した場合のタール分解率をも求めた。このタール分解率は、表1の「タール分解率」における「600」の欄に示されている。

【0047】

10

20

30

【表 1】

試料 番号	組成 [モル比]							タール分解率[%]	
	BaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NiO	450°C	600°C
1	1.00	-	0.90	-	-	0.10	0.04	68.2	93.8
2	1.00	-	0.90	-	0.10	-	0.04	66.0	-
3	1.00	-	0.90	-	-	0.10	0.10	72.6	96.5
4	1.00	-	0.90	-	0.10	-	0.10	68.3	-
5	-	1.00	-	0.90	-	0.10	0.10	63.5	-
6	1.00	-	-	0.90	-	0.10	0.10	62.6	-
7	1.00	-	1.00	-	-	-	0.10	61.8	84.2
8	-	1.00	-	1.00	-	-	0.10	47.1	-
9	1.00	-	-	1.00	-	-	0.10	53.4	-

10

## 【0048】

BaZrO<sub>3</sub>系ペロブスカイト型複合酸化物である、実施例としての試料1～4および比較例としての試料7の間で比較すると、遷移金属元素を置換した実施例としての試料1～4は、遷移金属元素を置換していない比較例としての試料7に比べて、タール分解率が高く、高活性な性能を有することが確認できた。

## 【0049】

上記試料1～4および7のうち、触媒温度を600にした場合のタール分解性能試験をも実施した試料1、3および7でのタール分解率を参照すると、「600」のタール分解率は「450」のタール分解率より高いことが確認された。そして、実施例としての試料1および3では、「600」のタール分解率は、それぞれ、93.8%および96.5%と極めて高い値を示した。

20

## 【0050】

次に、SrTiO<sub>3</sub>系ペロブスカイト型複合酸化物である、実施例としての試料5と比較例としての試料8との間で比較しても、上記と同様の結果が確認された。すなわち、遷移金属元素を置換した実施例としての試料5は、遷移金属元素を置換していない比較例としての試料8に比べて、タール分解率が高く、高活性な性能を有することが確認できた。

## 【0051】

次に、BaTiO<sub>3</sub>系ペロブスカイト型複合酸化物である、実施例としての試料6と比較例としての試料9との間で比較しても、上記と同様の結果が確認された。すなわち、遷移金属元素を置換した実施例としての試料6は、遷移金属元素を置換していない比較例としての試料9に比べて、タール分解率が高く、高活性な性能を有することが確認できた。

30

## 【符号の説明】

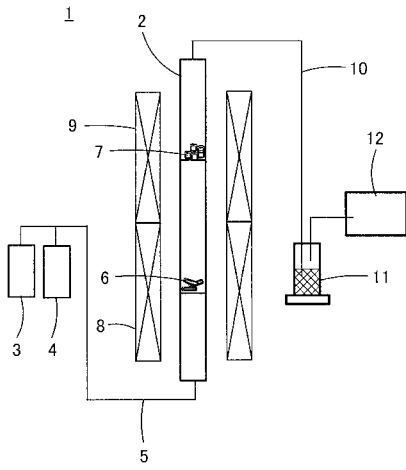
## 【0052】

- 2 反応管
- 6 バイオマス
- 7 触媒
- 8, 9 ヒータ

40

【 図 1 】

図1





---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G169 AA02 BB02A BB04A BB06A BB06B BC12A BC12B BC13A BC13B BC50A  
BC50B BC51A BC51B BC62A BC62B BC67A BC67B BC68A BC68B CA04  
CA10 CA11 CB81 CC17 DA05 EC23 FA01 FB04 FB30 FB57  
FB66  
4H060 AA01 BB21 DD23