

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4010369号
(P4010369)

(45) 発行日 平成19年11月21日(2007.11.21)

(24) 登録日 平成19年9月14日(2007.9.14)

(51) Int. Cl.	F I	
BO1J 23/75 (2006.01)	BO1J 23/74	311M
BO1J 23/755 (2006.01)	BO1J 23/74	321M
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10	301G
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	ZAB
BO1J 37/30 (2006.01)	BO1J 37/30	

請求項の数 10 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-15159 (P2006-15159)	(73) 特許権者	504132272
(22) 出願日	平成18年1月24日(2006.1.24)		国立大学法人京都大学
(65) 公開番号	特開2006-255685 (P2006-255685A)		京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(43) 公開日	平成18年9月28日(2006.9.28)	(73) 特許権者	503360115
審査請求日	平成19年3月7日(2007.3.7)		独立行政法人科学技術振興機構
(31) 優先権主張番号	特願2005-38026 (P2005-38026)		埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(32) 優先日	平成17年2月15日(2005.2.15)	(73) 特許権者	599100198
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		財団法人 滋賀県産業支援プラザ
			滋賀県大津市打出浜2番1号
特許法第30条第1項適用	2005年7月25日 滋賀県・財団法人滋賀県産業支援プラザ・独立行政法人科学技術振興機構発行の「滋賀県地域結集型共同研究事業 平成17年度研究成果発表会 環境調和型産業システム構築のための基盤技術の開発 要旨集」に発表	(73) 特許権者	000000284
			大阪瓦斯株式会社
		(74) 代理人	100100158
			弁理士 鮫島 睦
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水熱ガス化触媒、その触媒の製造方法及びその触媒を用いる水性液の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオン交換機能を有する物質を原料として、焼成して得られる炭素系担体に、触媒機能を有する物質として少なくともCoが担持されている、有機化合物を含む水性液の処理用触媒。

【請求項2】

触媒中の触媒機能を有する物質の担持量は、15～65重量%である請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

更に、触媒機能を有する物質としてNiが担持されている請求項1又は2に記載の触媒 10。

【請求項4】

触媒中のNi/Co(重量比)は、1/5～5/1である請求項3に記載の触媒。

【請求項5】

触媒は、孔径0.5～20nmである細孔と、孔径0.1～5μmである細孔の少なくとも二つの異なる孔径範囲に属する細孔を有する請求項1～4のいずれかに記載の触媒。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の触媒の製造方法であって、

(1)イオン交換機能を有する物質のイオン交換サイトを、少なくともCoでイオン交換する工程及び

(2) 少なくともC oでイオン交換したイオン交換機能を有する物質を焼成する工程を含む触媒の製造方法。

【請求項7】

(1)の少なくともC oでイオン交換する工程の前、間及び/又は後に、Niでイオン交換する工程を含む請求項6に記載の触媒の製造方法。

【請求項8】

有機化合物を含む水性液の処理方法であって、請求項1～5のいずれかに記載の触媒の存在下に、該水性液を加熱及び加圧処理に供することを特徴とする処理方法。

【請求項9】

水性液の加熱及び加圧処理を200以上の温度で行う請求項8に記載の処理方法。

【請求項10】

水性液の加熱及び加圧処理を1MPa以上の圧力で行う請求項8又は9に記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な水熱ガス化触媒、その触媒の製造方法及びその触媒の存在下、有機化合物を含む水性液を処理する方法に関する。本発明において、「有機化合物を含む水性液」とは、水に例えば液状及び/又は固形状の有機化合物が、溶解し、懸濁し、分散し又は単に混合して存在する液状物を意味する。尚、本明細書においては、この様な「有機化合物を含む水性液」を、単に「水性液」ともいう。

【背景技術】

【0002】

従来、有機化合物(特に、芳香族化合物)を含む水性液(例えば、化学工場の廃水等)の処理は、湿式酸化処理、オゾン処理及び活性炭吸着処理等により行われている。しかし、この様な処理は、処理にかかるコストが高く、かつ有用成分として利用出来るはずの有機化合物が最終的に二酸化炭素にまで酸化分解されるので、そのような有機化合物の再利用ができないという問題がある。

【0003】

近年、そのような液状の有機化合物を含む廃棄物(本発明が対象とする有機化合物を含む水性液もその一種である)の発生量が増加し、同時に廃棄物に対する規制が強化されつつあるので、たとえ上記の様な従来技術に基づく各種の液状廃棄物を処理する方法を用いたとしても、次第に有機化合物を含む廃棄物の処理が困難になりつつある。

【0004】

また、最近の大きな技術的課題である「限りある資源の有効利用」という視点から、この様な液状の有機化合物を含む廃棄物を資源として再利用することも必要である。

【0005】

かかる従来技術の問題点に鑑み、本発明者等は、有機化合物を含む水性液を高いガス化効率で処理できる触媒を製造することにより、有機化合物を含む水性液から燃料ガス、電力、熱エネルギーなどの有用な形態で回収し、再利用するための新たな技術を提供することを主な目的として、鋭意検討を行ってきた。そして、特定の特性を有するNi担持多孔質炭素触媒を開発し、それが、有機化合物を含む水性液の処理について優れた性能を示すことを見出した(例えば、特許文献1参照)。しかし、かかる触媒は、生成ガスの組成(具体的には、生成ガスに占める水素の割合が小さい)、触媒の寿命等について不十分であり、より優れた性能を示す、性能のバランスに優れた触媒の開発が必要とされた。

【0006】

【特許文献1】特許第3629523号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、その課題は、生成ガスに占める水素の割合が小さい、より寿命の長い触媒を得られないという問題の少なくとも一つが緩和され、好ましくは実質的に解消され、より好ましくは上述の問題の全てが緩和され、特に好ましくは上述の問題の全てが実質的に解消される触媒を提供することである。更にまた、そのような触媒の製造方法及びその触媒を用いる有機化合物を含む水性液の処理方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、炭素系担体に少なくともC oを担持すると、驚くべきことに、生成ガスに占める水素の割合が小さい、より寿命の長い触媒を得られないという問題の少なくとも一つが緩和され、好ましくは実質的に解消され、より好ましくは上述の問題の全てが緩和され、特に好ましくは上述の問題の全てが実質的に解消される触媒を得ることができることを見出して本発明を完成するに至ったものである。

10

【 0 0 0 9 】

本発明の一の要旨によれば、新たな触媒が提供され、それは、炭素系担体に、触媒機能を有する物質として少なくともC oが担持されている触媒である。

かかる触媒は、有機化合物を含む水性液を処理して、水素ガスを発生させるための触媒として好ましく用いることができる。

20

【 0 0 1 0 】

本発明の一の態様において、触媒中の触媒機能を有する物質の担持量は、15～65重量%である上述の触媒を提供する。

本発明の他の態様において、更に、触媒機能を有する物質としてN iが担持されている上述の触媒を提供する。

本発明の更なる態様において、更に、N iが担持されている場合、触媒中のN i / C o (重量比)は、1 / 5 ~ 5 / 1である触媒を提供する。

【 0 0 1 1 】

本発明の好ましい態様において、本発明は、孔径0.5～20nmである細孔と、孔径0.1～5μmである細孔の少なくとも二つの異なる孔径範囲に属する細孔を有する上述の触媒を提供する。

30

【 0 0 1 2 】

本発明の他の要旨において、上述の触媒の製造方法であって、

(1)イオン交換機能を有する物質、より具体的にはイオン交換樹脂のイオン交換サイトを、少なくともC oでイオン交換する工程及び

(2)少なくともC oでイオン交換したイオン交換機能を有する物質、より具体的にはイオン交換樹脂を焼成する工程

を含む、触媒の製造方法を提供する。

本発明の上記製造方法の一の態様として、

(1)の少なくともC oでイオン交換する工程の前、間及び/又は後に、N iでイオン交換する工程

40

を含む触媒の製造方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

更に、本発明の別の要旨において、有機化合物を含む水性液の処理方法であって、上述の触媒の存在下に、該水性液を加熱及び加圧処理に供することを特徴とする処理方法を提供する。

本発明の一の態様において、該水性液の加熱及び加圧処理を200以上の温度で行う上述の処理方法を提供する。

更に、本発明の他の態様において、該水性液の加熱及び加圧処理を1MPa以上の圧力で行う上述の処理方法を提供する。

50

また、本発明の好ましい態様において、該水性液の加熱及び加圧処理を超臨界条件下に行う上述の処理方法を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明は、炭素系担体に触媒機能を有する物質として少なくともC oが担持されている触媒を提供することができるから、有機化合物を含む水性液の処理方法において、生成ガスに占める水素の割合が小さい、より寿命が長い触媒を得られないという問題の少なくとも一つが緩和され、好ましくは実質的に解消される触媒を提供することができる。

【0015】

触媒中の触媒機能を有する物質の担持量は、15～65重量%である上記触媒を提供することができるから、更に、水素の割合を制御できる触媒を提供することができる。 10

更に、触媒機能を有する物質としてN iが担持されている上記触媒を提供することができるから、更に、より寿命が長い触媒を得られないという問題がより緩和されることに加えてガス化効率がより大きい触媒を提供ことができ、より性能のバランスに優れた触媒を提供することができる。

また、更に、N iが担持されている場合、触媒中のN i / C o (重量比)は、1 / 5 ~ 5 / 1である触媒を提供することができるから、更に、ガス化速度をより制御できる触媒を提供することができる。

【0016】

また、本発明は、孔径0.5～20nmである細孔と、孔径0.1～5μmである細孔の少なくとも二つの異なる孔径範囲に属する細孔を有する触媒を提供することができるから、触媒の比表面積と触媒内での有機物の拡散速度がより向上され、その結果、生成ガスに占める水素の割合が小さい、より寿命が長い触媒を得られないという問題の少なくとも一つ及び/又はガス化効率が低いという問題がより緩和される触媒を提供することができる。 20

【0017】

上述の触媒の製造方法であって、

(1)イオン交換機能を有する物質、より具体的にはイオン交換樹脂のイオン交換サイトを、少なくともC oでイオン交換する工程及び

(2)イオン交換したイオン交換機能を有する物質、より具体的にはイオン交換樹脂を焼成する工程 30

を含むことを特徴とする製造方法を提供するので、生成ガスに占める水素の割合が小さい、より寿命が長い触媒を得られないという問題の少なくとも一つが緩和され、好ましくは実質的に解消される触媒を製造する製造方法を提供することができる。

【0018】

更に、上述の触媒の製造方法であって、

(1)の少なくともC oでイオン交換する工程の前、間及び/又は後に、N iでイオン交換する工程

を含むことを特徴とする製造方法を提供するので、更に、より寿命が長い触媒を得られないという問題がより緩和されることに加えてガス化効率がより大きい触媒を製造する製造方法を提供することができる。 40

【0019】

上述の有機化合物を含む水性液の処理方法であって、上述の触媒の存在下に、該水性液を加熱及び加圧処理に供するので、生成ガスに占める水素の割合が小さい、触媒の寿命をより長くすることができないという問題の少なくとも一つが緩和され、好ましくは実質的に解消される水性液の処理方法を提供することができる。

更に、水性液の加熱及び加圧処理を200以上の温度で行うので、ガス化の速度が向上された処理方法を提供することができる。

また、上記のようなガス化速度が向上された処理方法を提供することができるので、より小型化された装置を用いることができる。従って、よりコンパクトな装置を用いる処理 50

方法を提供することができる。

【0020】

本発明の処理方法によれば、水性液中の有機化合物、好ましくは芳香族化合物(および併存することがあるバイオマス)を高い効率で有用なガスに変換させることができるので、水性液の処理製造コストを著しく低減することができる。

更に、本発明の処理方法によれば、有機化合物、好ましくは芳香族化合物を含む液状の廃棄物を資源として再利用することにより、CO₂削減を含む地球環境の保全に大きく貢献することができる。

また、本発明の処理方法によれば、ダイオキシン等の有害物質はほとんど発生しないので、大気、土壌等の環境汚染を実質的に解消し又は著しく軽減することができる。

さらにまた、本発明の処理方法によれば、従来の焼却処分を主とする処理方法と比較して、電力、熱エネルギー等をより効率良くかつ大量に回収することができる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明に係る触媒は、炭素系担体に触媒機能を有する物質として少なくともCoが担持されている触媒である。

【0022】

本発明に係る「炭素系担体」とは、イオン交換機能を有する物質を原料として、焼成して得られる炭素系担体をいう。イオン交換機能を有する物質の焼成は、後述する触媒機能を有する物質の担持前及び/又は後に行ってもよいが、イオン交換機能を有する物質に触媒機能を有する物質を担持し易いので、イオン交換機能を有する物質に触媒機能を有する物質の担持後に焼成を行うことが好ましい。炭素系担体の製造方法は、目的とする触媒が得られる限り、特に制限されるものではない。

【0023】

本明細書において「イオン交換機能を有する物質」とは、イオン交換基(例えば、カルボキシル基及びスルホン酸基)を有する物質をいい、より具体的には、いわゆるイオン交換樹脂を例示することができる。

ここで、「イオン交換樹脂」とは、通常イオン交換樹脂とされるものであって、本発明が目的とする触媒を得ることができるものであれば、いずれのものも使用することができる。イオン交換樹脂として、陽イオン交換樹脂が好ましく、例えば、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシル基及びスルホン酸基等をイオン交換サイトとして有する陽イオン交換樹脂がより好ましく、カルボキシル基をイオン交換サイトとして有する陽イオン交換樹脂が特に好ましい。そのようなイオン交換樹脂として、市販のものを使用することができ、例えば、三菱化学(株)製のWK10(商品名)、WK11(商品名)、WK40(商品名)等を例示することができる。これらは、単独で又は組み合わせて用いることができる。

更に、例えば褐炭やバイオマス等のイオン交換基を有する天然材料も、イオン交換機能を有する物質として例示することができる。

【0024】

本明細書において「触媒機能を有する物質」とは、本発明が目的とする触媒の機能を発現する性質を有する物質であれば、特に制限されるものではないが、そのような物質として、Co以外に、例えば、Ni、Cu、Mn、Fe、Mo等の遷移金属元素、Ru、Rh、Pd、Ag、Pt、Au等の貴金属元素、Ca、Mg等のアルカリ土類金属元素、Na、K等のアルカリ金属元素を例示できる。

【0025】

本発明に係る触媒では、そのような触媒機能を有する物質として少なくともCoが炭素系担体に担持されている。触媒中のCoの担持量は、少なくともCoが担持されている触媒全体を100重量%として、15~65重量%であることが好ましく、30~60重量%であることがより好ましく、40~55重量%であることが特に好ましく、45~50重量%であることが最も好ましい。

10

20

30

40

50

【0026】

本発明に係る触媒には、Coのみが担持されていても、更に他の触媒機能を有する物質が担持されていてもよい。触媒中の触媒機能を有する物質（即ち、Co + 他の触媒機能を有する物質）の担持量は、少なくともCoが担持されている触媒全体を100重量%として、15～65重量%であり、25～55重量%であることが好ましく、35～50重量%であることがより好ましく、40～50重量%であることが特に好ましく、45～50重量%であることが最も好ましい。

本明細書において、触媒機能を有する物質が金属の場合、その担持量は、高周波プラズマ発光分析装置によって、測定した値をいう。

尚、本発明に係る触媒は、他の一般的な触媒と比較して、触媒機能を有する物質の担持量が極めて多い場合が好ましいという特徴を有している。 10

【0027】

本発明に係る触媒に触媒機能を有する物質として他の金属が担持される場合、Coと他の金属との合金の形態であっても、各々が単独で担持されていてもよく、本願が目的とする触媒を得ることができる限り、担持の形態が特に制限されるものではない。そのような他の金属は、本願が目的とする触媒を得ることができるものであれば、特に制限されるものではないが、例えば、Ni、Cu、Mn、Fe、Mo、Ru、Rh、Pd、Pt、Au、Ca、Mg、Na、K等を例示することができる。他の金属として、Niが好ましい。

【0028】

更に、Niが担持される場合、触媒中のNi/Co（重量比）は、1/5～5/1であることが好ましく、1/2～5/1であることが好ましく、1/1～4/1であることがより好ましく、1/1～3/1であることが特に好ましく、1.5/1～2.5/1であることが最も好ましい。 20

触媒中のNi/Co（重量比）は、1/5～5/1である場合、更に、ガス化速度をより制御できる触媒を提供することができる。

更に、Niが担持される場合、触媒中のNiとCoの担持量の合計は、少なくともCoが担持されている触媒全体を100重量%として、15～65重量%であることが好ましく、25～55重量%であることが好ましく、35～50重量%であることがより好ましく、40～45重量%であることが特に好ましい。

触媒中の触媒機能を有する物質の担持量は、15～65重量%である場合、更に、発生する水素の割合をより制御できる触媒を提供することができる。 30

【0029】

本発明の触媒は、孔径0.5～20nmである細孔と、孔径0.1～5μmである細孔の少なくとも二つの異なる孔径範囲に属する細孔を有することが好ましい。触媒は、孔径1～20nmである細孔と、孔径0.1～1μmである細孔の少なくとも二つの異なる孔径範囲に属する細孔を有することがより好ましく、孔径1～10nmである細孔と、細孔0.3～1μmである細孔の少なくとも二つの異なる孔径範囲に属する細孔を有することが特に好ましい。触媒は、少なくとも二つの異なる孔径範囲に属する細孔を有することで、より大きな分子も取り込むことができる。即ち、水性液に含まれる有機物のより迅速な処理をすることができる。 40

本明細書において、触媒の細孔径とは、孔径0.5～20nmの場合は窒素吸着法を用いて測定した値をいい、孔径0.1～5μmの場合は走査型電子顕微鏡を用いて、測定した値をいう。

触媒機能を有する物質は、触媒のより小さな孔径範囲に属する細孔内に担持されていると考えられるが、反応すべき有機物は、より大きな孔径範囲に属する細孔を通過して、その触媒機能を有する物質に達すると考えられる。従って、本願発明に係る触媒は、上述の孔径範囲に属する二種類の細孔を有することが好ましい。

本発明の触媒は、孔径0.5～20nmである細孔と、孔径0.1～5μmである細孔の少なくとも二つの異なる孔径範囲に属する細孔を有することで、触媒の比表面積と触媒内の有機物の拡散速度がより向上され、その結果、生成ガスに占める水素の割合が小さ 50

い、より寿命が長い触媒を得られないという問題の少なくとも一つ及び/又はガス化効率が低いという問題がより緩和される触媒を提供することができる。

【0030】

本発明の触媒は、触媒のBET比表面積は、 $100 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあることが好ましく、 $150 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあることがより好ましく、 $180 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあることが特に好ましい。

本明細書において、BET比表面積は、窒素吸着法によって、測定した値をいう。

触媒のBET比表面積が、 $100 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にある場合、ガス化効率が向上した触媒を提供することができる。

【0031】

触媒の形状は、目的とする触媒が得られる限り、特に制限されるものではなく、例えば、膜状、球状、柱状等であってよい。触媒の形状は、球状であることが好ましい。

また、触媒の寸法も、目的とする触媒が得られる限り、特に制限されるものではなく、適宜選択することができる。

ここで、触媒の寸法とは、顕微鏡等を用いて目視により測定した値をいうが、触媒の形状が球状の場合、直径をいい、円柱状等の場合、最長径をいう。

触媒の寸法は、 $0.1 \sim 3 \text{ mm}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.2 \sim 3 \text{ mm}$ の範囲にあることがより好ましく、 $0.3 \text{ mm} \sim 3 \text{ mm}$ の範囲にあることが特に好ましい。

触媒の寸法が、 $0.1 \sim 3 \text{ mm}$ の範囲にある場合、反応器の圧力損失が小さい状態でガス化効率が向上した触媒を提供することができる。

【0032】

尚、本発明の触媒は、処理に供する水性液中の有機化合物を細孔内に取り込むことができる。即ち、疎水性の炭素が担体を構成しているが、水性液中の有機化合物を細孔内に取り込んで、有機化合物を分解することができることが好ましい。触媒は、有機化合物をより良好に細孔内に取り込めることが好ましい。

【0033】

更に、本発明に係る触媒は、以下の様な性質を有することが好ましい：

極めて大きな強度；

触媒全体に対する、Co（及び存在する場合、他の触媒機能を有する物質）の均一な分散性；

優れた耐熱性及び耐圧性。

【0034】

更に、本発明に係る炭素系担体に、触媒機能を有する物質としてCo（及び存在する場合、他の触媒機能を有する物質、より具体的には金属元素）が担持されているが、担持されている触媒機能を有する物質は、多量にかつ高分散した状態で、担持されていることが好ましい。

本発明の触媒において、炭素系担体に担持されたそのような触媒機能を有する物質は、本発明が目的とする触媒を得られる限り、いかなる形態を有していてもよく、例えば、球状、膜状、柱状等を例示できる。その触媒機能を有する物質のサイズは、目的とする触媒が得られる限り、特に制限されるものではなく、適宜選択することができる。

また、本発明に係る触媒は、水性液中の有機化合物を細孔内に取り込む機能を有するが、有機化合物を選択的に細孔内に取り込むことが好ましい。

【0035】

本発明の触媒は、後述する本発明の製造方法で説明するように、例えば、イオン交換サイト（又はイオン交換基）（例えば、カルボキシル基及びスルホン酸基等の水素イオン）を、触媒機能を有する物質として少なくともCoでイオン交換したイオン交換機能を有する物質、より具体的にはイオン交換樹脂及び/又はイオン交換基を有する天然材料を、 $450 \sim 900$ 、好ましくは $500 \sim 900$ （例えば、約 500 及び 700 ）にて焼成して製造される。この製造方法を用いて触媒を製造する過程で、イオン交換樹脂単独で焼成すると、樹脂は熔融し、流動変形するのに対し、少なくともCoでイオン交換して

10

20

30

40

50

イオン交換樹脂を焼成すると、実質的に変形を生じないということが見出された。これは、本発明の触媒の耐熱性及び耐圧性を示すものであり、そのような触媒が好ましい。尚、本明細書において「少なくともC oでイオン交換」とは、少なくともC o原子を含むイオンでイオン交換することを意味し、「C o原子を含むイオン」には、例えば、いわゆるC oイオン(即ちC o²⁺イオン)に加え、C oを含む錯イオン(例えば、[C o(NH₃)₆]²⁺等)も含まれる。従って、「少なくともC o原子を含むイオン」は、少なくとも上記イオンを含むイオンを意味し、他の金属原子を含むイオンを含んでよい。

従って、本発明に係る触媒を用いると過酷な処理条件下においても、高効率で被処理物の処理を行うことができる。

尚、触媒の製造に際し、通常は、酸化物の状態で存在しているC o(及び存在する場合、他の金属)は、触媒の焼成終了段階には、還元されて金属状態で存在しているので、本願発明の少なくともC oが担持されている触媒は、従来のC o系触媒と異なり、水素還元を行う必要がなく、好ましい。

【0036】

本発明は、上述の触媒の製造方法を提供する。上述の目的とする触媒を得ることができる製造方法であれば、特に制限されるものではない。

本発明に係る触媒は、例えば、下記の工程を含む方法で、調製することができる：

(1) イオン交換機能を有する物質、より具体的にはイオン交換樹脂のイオン交換サイトを、少なくともC oでイオン交換する工程及び

(2) 少なくともC oでイオン交換したイオン交換機能を有する物質、より具体的にはイオン交換樹脂を焼成する工程。

尚、イオン交換基を有する天然材料のイオン交換サイトを、少なくともC oでイオン交換することで、イオン交換基を有する天然材料を用いて同様に上述の触媒を製造することができる。

【0037】

(1) イオン交換サイトを少なくともC oでイオン交換する工程として、より具体的には、硝酸コバルトを含んだ水溶液に、例えば、メタクリル酸 - ジビニルベンゼン共重合体タイプ、アクリル酸 - ジビニルベンゼン共重合体タイプのイオン交換樹脂とアンモニア水とを加え、攪拌して、イオン交換樹脂のイオン交換サイト(より具体的には、カルボキシル基の水素)を、少なくともC oでイオン交換する工程を例示することができる。

【0038】

本発明の触媒は、触媒機能を有する物質として他の金属を含む場合、例えば、

(1) の少なくともC oでイオン交換する工程の前、間及び/又は後に、触媒機能を有する物質として他の金属でイオン交換する工程を含む上記触媒の製造方法で、調製することができる。

上記製造方法では、他の金属でイオン交換する工程は、イオン交換工程を簡略化するために、少なくともC oでイオン交換する工程と同時に行うことが好ましい。

例えば、イオン交換機能を有する物質、より具体的にはイオン交換樹脂を、C oに加え、更に他の金属でイオン交換する場合、硝酸コバルトに加え、更に適する他の金属塩を含んだ水溶液を用いる工程を例示することができる。例えば、C oに加えNiを触媒が含む場合、「硝酸コバルトを含んだ水溶液」の代わりに、「硫酸ニッケル(II)と硝酸コバルトを含んだ水溶液」を用いる上記工程を例示することができる。

尚、「イオン交換機能を有する物質」及び「イオン交換樹脂」については、上述した通りである。

【0039】

(2) 焼成工程として、具体的には、上述した少なくともC oを吸着したイオン交換樹脂を窒素ガス等の不活性な雰囲気下、450~900、より好ましくは500~750(例えば、約500及び約700)で焼成して、イオン交換樹脂を多孔質炭素に転換する工程を例示することができる。

これらの二つの工程を含む製造方法を用いることで、多孔質炭素担体上に触媒機能を有

10

20

30

40

50

する物質として少なくともC oを担持した目的とする触媒を得ることができる。

上述の製造方法を用いると、触媒の形状は、少なくともC oが存在するにもかかわらず、焼成後にも当初のイオン交換樹脂の形状を、通常ほぼそのまま維持し得る。例えば、イオン交換樹脂が球状である場合には、触媒も球状となり得る。

【0040】

本発明は、有機化合物を含む水性液の処理方法であって、上述の触媒の存在下に、該水性液を加熱及び加圧処理に供する処理方法を提供する。

【0041】

ここで、「有機化合物を含む水性液」とは、水に有機化合物の少なくとも1種が溶解又は分散した液状物をいう。

「有機化合物」とは、特に限定されるものではなく、例えば、脂肪族化合物、脂環族化合物及び芳香族化合物を例示することができる。

「脂肪族化合物」として、例えば、ヘキサン及びヘプタン等の炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール及びブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン及びジエチルケトン等のケトン、蟻酸、酢酸、プロピオン酸及びマロン酸等のカルボン酸、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル及びジエチルエーテル等のエーテル、酢酸メチル及び酢酸エチル等のエステルを例示することができる。

「脂環族化合物」として、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等の炭化水素、シクロヘキサノール及びメトキシシクロヘキサノール等のアルコール、シクロヘキサノン及びメトキシシクロヘキサノン等のケトン、シクロヘキサンカルボン酸等のカルボン酸、メトキシシクロヘキサン等のエーテル類を例示することができる。

「芳香族化合物」としては、特に限定されるものではなく、例えば、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素、安息香酸、フタル酸及びサリチル酸等の芳香族カルボン酸、フェノール及びクレゾール等のフェノール類、リグニン及びそれらの誘導体等を例示できる。

「有機化合物」として、「芳香族化合物」が好ましく、芳香族炭化水素、芳香族カルボン酸及びフェノール類及びそれらの誘導体から選択される少なくとも一種がより好ましい。

【0042】

「有機化合物を含む水性液」とは、処理すべき有機化合物を含む限り、特に限定されるものではない。例えば、有機化合物を含む産業廃水、また有機化合物含有廃棄物を粉碎後、粉碎物を水に分散させた分散液、有機化合物含有廃棄物を粉碎後、有機化合物を含む産業廃水に分散させた液状物を例示することができる。また、このような水性液は、含有する有機化合物の量を超えない量の炭素-水素系物質(例えば、バイオマス、リグニン、セルロース等)を含んでいても良い。尚、本明細書において、有機化合物と炭素-水素系物質を、あわせて「被処理成分」とも総称する。

【0043】

本発明による水性液の処理方法は、有機化合物、好ましくは芳香族化合物を含む水性液を処理することができ、上述の触媒の存在下に、該水性液を加熱及び加圧処理に供する処理方法である限り、特に制限されるものではない。

【0044】

本発明に係る処理方法は、触媒を充填した耐熱反応容器内に水性液を導入して、接触反応を進行させることにより、実施することが好ましい。

【0045】

そのような接触反応の方式は、連続方式又はバッチ方式のいずれを用いることができる。また、接触反応は、固定床又は流動床のいずれを用いて行うこともできる。

【0046】

接触反応の条件は、適宜選択することができるが、通常有機化合物を分解し得る温度及び圧力条件を選択する。温度及び圧力条件の組み合わせにより、種々の系を選択することができ、水性液の少なくとも一部が液相として存在しうる湿式系、水性液がガス化して存

10

20

30

40

50

在するガス化系、及び超臨界系のいずれの系においても、水性液の処理を実施することができる。例えば、反応温度は、200 以上であることが好ましく、250 以上であることがより好ましく、270 ~ 400 であることがより好ましい。反応圧力は、1 MP a 以上であることが好ましく、5 ~ 20 MP a であることがより好ましい。

【0047】

尚、反応温度が高い程、被処理成分の分解が促進されるので、反応時間が短縮されるが、その一方、設備費が増大し得る。従って、反応温度は、被処理成分の濃度、運転費、建設費等を総合的に考慮して、定めれば良い。

【0048】

本発明による処理を行うと、有機化合物、好ましくは芳香族化合物は、主に、メタン、水素及び二酸化炭素に分解される。また、炭素-水素系物質が共存する場合には、これらも、主に、メタン、水素及び二酸化炭素に分解される。メタンおよび水素は、必要に応じて、常法に従って、精製および回収され、燃料等として利用される。また、高温の反応液から常法に従って熱回収を行うこともできる。

【実施例】

【0049】

以下、実施例及び参考例を参照しながら、本発明をより詳細にかつ具体的に説明するが、これらの実施例等は、本発明を説明するためのものであり、これらの実施例によって、本発明は何ら制限されるものではない。

【0050】

例1 (実施例)

約28重量%のアンモニア水5~6 mLを加えて200 mLとした水溶液に11.6 gの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加え、それにメタクリル酸-ジビニルベンゼン共重合体タイプのイオン交換樹脂(三菱化学(株)製のWK11(商品名)、入手したものをそのまま用いた。)20 gを加え、24時間攪拌して、イオン交換樹脂のイオン交換サイトの水素を、Coでイオン交換した。イオン交換後のイオン交換樹脂中のCoの含有量は、15~20重量%であった。次に、Coでイオン交換したイオン交換樹脂を窒素雰囲気下、約500 で30分間焼成して、上述のイオン交換樹脂を多孔質炭素に転換することにより、多孔質炭素担体にCoを担持した触媒を調製した。

【0051】

顕微鏡を用いて触媒を目視で観察することにより、触媒の形状と触媒の寸法を測定した。形状は、ほぼ球状であり、直径は250 μm であった。

Coの担持量は、高周波プラズマ発光分析装置を用いて測定した。Coの担持量は44重量%であった。

触媒のBET比表面積は、窒素吸着量によって測定した。触媒のBET比表面積は、180 m^2/g であった。

また、触媒が有する細孔の孔径を、窒素吸着法と走査型電子顕微鏡を用いて測定したところ、触媒は、孔径1~10 nmである細孔(窒素吸着法を用いた)と、孔径0.3~1 μm である細孔(走査型電子顕微鏡を用いた)を有していた。

【0052】

調製したCoを担持した多孔質炭素触媒0.7 gを、固定床方式の反応容器(内容積6 mL)に充填した後、この固定床方式の反応容器に高圧ポンプを用いて、20 MP aに加圧した水を0.1 mL/分で連続供給しつつ、10 /分の昇温速度で350 まで昇温した。その後、メチルエチルケトン(濃度6000 ppm)、イソプロピルアルコール(濃度1000 ppm)とフェノール(濃度13000 ppm)を含んだ水性液(これは、TOC20000 ppmの有機水であり(TOC: total organic carbon)、前記濃度を示す単位であるppmは炭素換算のppmである。)を反応容器内に導入し、反応圧力20 MP a及び反応温度350 の条件下に処理を行った。尚、LHSVは10であった。

【0053】

反応開始から50時間後に得られた分解物を、ガスクロマトグラフ(分析条件:カラム

10

20

30

40

50

温度 80) を用いて分析し、結果を、図 1 (a) に示した。水性液に含まれる有機化合物であるメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール及びフェノールがほぼ完全に分解されて、水素、エタン、メタン及び二酸化炭素に転換された。分解物に含まれる水素の量 (即ち、水素の収量) は $0.61 \text{ mol / mol - C}$ であり、水性液に含まれる有機化合物の炭素 1 モル当たりの水素の発生量が非常に高いことが特徴である。

【 0 0 5 4 】

更に、反応開始から 50 時間の間、適宜分解物をサンプリングし、それに含まれる水素の量を、上述の方法を用いて測定し、結果を、反応時間に対してプロットして、図 2 に示した。 (a) Co 担持触媒を用いて 350 で反応した場合、水素収量は、約 $0.6 \text{ mol / mol - C}$ であり、反応開始から 50 時間までほぼ一定であった。

10

【 0 0 5 5 】

例 2 (実施例)

上述した例 1 において、 Co でイオン交換したイオン交換樹脂を窒素雰囲気下、約 700 で 30 分間焼成して、イオン交換樹脂を分解することにより、多孔質炭素担体に Co を担持した触媒を調製した以外は、同様の方法を用いて Co 担持触媒を調整した。

【 0 0 5 6 】

例 1 と同様の方法で、触媒の形状と触媒の寸法を測定した。形状は、ほぼ球状であり、直径は $250 \mu\text{m}$ であった。

例 1 と同様の方法で、 Co の担持量を測定した。 Co の担持量は 47 重量 % であった。

例 1 と同様の方法で、触媒の BET 比表面積を測定した。触媒の BET 比表面積は、 $170 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

20

また、例 1 と同様の方法で、触媒が有する細孔の孔径を測定したところ、触媒は、孔径 $1 \sim 10 \text{ nm}$ である細孔 (窒素吸着法を用いた) と、孔径 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ である細孔 (走査型電子顕微鏡を用いた) を有していた。

【 0 0 5 7 】

例 1 と同様の方法で、上述水性液を同条件で処理した。即ち、350、20 MPa で水性液を処理した。

反応開始から 50 時間後に得られた分解物を、例 1 と同様にして分析し、結果を図 1 (b) に示す。この場合も、水性液に含まれる有機化合物がほぼ完全に分解されて、水素、エタン、メタン及び二酸化炭素に転換されたが、分解物に含まれる水素の含有量は $0.62 \text{ mol / mol - C}$ であり、上述した例 1 とほぼ同様であった。

30

更に、反応開始から 50 時間の間、適宜分解物をサンプリングし、それに含まれる水素の量を、例 1 と同様に測定し、結果を、反応時間に対してプロットして、図 2 に示した。 (b) 700 で焼成した Co 担持触媒を用いて 350 で反応した場合、水素収量は、反応開始から 50 時間まで、ほぼ一定で、約 $0.6 \text{ mol / mol - C}$ であった。

【 0 0 5 8 】

例 3 (比較例)

例 1 において、上述した本願発明に係る Co 担持触媒に代えて、特許第 3629523 号公報の実施例 1 に開示された Ni 担持炭素触媒を用いた以外は、例 1 と同様の方法で、上述水性液を同条件で処理した。即ち、350、20 MPa で水性液を処理した。

40

反応開始から 50 時間後に得られた分解物を、例 1 と同様にして分析し、結果を図 1 (c) に示す。この場合も、水性液に含まれる有機化合物がほぼ完全に分解されて、水素、エタン、メタン及び二酸化炭素に転換されたが、分解物に含まれる水素の含有量は $0.08 \text{ mol / mol - C}$ であり、上述した例 1 及び 2 の $1/7$ 以下にすぎなかった。

更に、反応開始から 50 時間の間、適宜分解物をサンプリングし、それに含まれる水素の量を、例 1 と同様に測定し、結果を、反応時間に対してプロットして、図 2 に示した。 (c) Ni 担持触媒を用いて 350 で反応した場合、水素収量は、反応開始から 50 時間まで、ほぼ一定で、約 $0.08 \text{ mol / mol - C}$ であった。

【 0 0 5 9 】

例 4 (実施例)

50

アンモニア水 30 mL を加えて 200 mL とした水溶液に、7.0 g の $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 4.5 g の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加え、それにメタクリル酸 - ジビニルベンゼン共重合体タイプのイオン交換樹脂（三菱化学（株）製の WK11（商品名））20 g を加え、24 時間攪拌して、イオン交換樹脂のイオン交換サイトの水素を Ni と Co でイオン交換した。次に、Ni と Co でイオン交換したイオン交換樹脂を窒素雰囲気下、約 700 °C で 30 分間焼成して、上述のイオン交換樹脂を分解することにより、多孔質炭素担体に Ni と Co を担持した触媒を調製した。

【0060】

例 1 と同様の方法で、触媒の形状と触媒の寸法を測定した。形状は、ほぼ球状であり、直径は 350 μm であった。

例 1 と同様の方法で、Ni と Co の担持量を測定した。Ni 含有量は 28 重量%、Co 含有量は 15 重量% であり、Ni と Co の担持量の合計は 43 重量% であり、Ni / Co（重量比）は 1.87 であった。

例 1 と同様の方法で、触媒の BET 比表面積を測定した。触媒の BET 比表面積は、190 m^2 / g であった。

また、例 1 と同様の方法で、触媒が有する細孔の孔径を測定したところ、触媒は、孔径 1 ~ 10 nm である細孔（窒素吸着法を用いた）と、孔径 0.3 ~ 1 μm である細孔（走査型電子顕微鏡を用いた）を有していた。

【0061】

調製した Ni と Co を担持した多孔質炭素触媒 0.7 g を、固定床方式の反応容器（内容積 6 mL）に充填した後、この固定床方式の反応容器に高圧ポンプを用いて、20 MPa に加圧した水を 0.2 mL / 分で連続供給しつつ、10 °C / 分の昇温速度で 360 °C まで昇温した。その後、メチルエチルケトン（濃度 6000 ppm）、イソプロピルアルコール（濃度 1000 ppm）とフェノール（濃度 13000 ppm）を含んだ水性液を反応容器内に導入し、反応圧力 20 MPa 及び反応温度 360 °C の条件下に処理を行った。尚、LHSV は、20 であった。

【0062】

反応開始から 50 時間後に得られた分解物を、ガスクロマトグラフ（分析条件：カラム温度 80 °C）を用いて分析し、結果を、図 3（a）に示した。水性液に含まれる有機化合物であるメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール及びフェノールがほぼ完全に分解されて、水素、エタン、メタン及び二酸化炭素に転換された。分解物に含まれる水素の量（即ち、水素の収量）は 0.20 mol / mol - C であり、水性液に含まれる有機化合物の炭素 1 モル当たりの水素の発生量が非常に高いことが特徴である。

【0063】

更に、反応開始から 50 時間の間、適宜分解物をサンプリングし、それに含まれる水素の量を、上述の方法を用いて測定し、結果を、反応時間に対してプロットして、図 4 に示した。（a）Ni / Co 担持触媒を用いて 360 °C で反応した場合、水素収量は、約 0.2 mol / mol - C であり、反応開始 30 時間後に、上昇傾向が認められた。

【0064】

例 5（比較例）

上述した本願発明に係る Ni / Co 担持触媒に代えて、特許第 3629523 号公報の実施例 1 に開示された Ni 担持炭素触媒を用いた以外は、例 4 と同様の方法を用いて、上述水性液を同条件で処理した。即ち、360 °C、20 MPa で水性液を処理した。

反応開始から 50 時間後に得られた分解物を、例 1 と同様にして分析し、結果を図 3（b）に示す。この場合も、水性液に含まれる有機化合物がほぼ完全に分解されて、水素、エタン、メタン及び二酸化炭素に転換されたが、分解物に含まれる水素の含有量は 0.05 mol / mol - C であり、上述した例 4 の 1 / 4 以下であった。

更に、反応開始から 50 時間の間、適宜分解物をサンプリングし、それに含まれる水素の量を、例 1 と同様に測定し、結果を、反応時間に対してプロットして、図 4 に示した。

（b）Ni 担持触媒を用いて 360 °C で反応した場合、水素収量は、反応開始から 50 時

10

20

30

40

50

間まで、ほぼ一定で、水素の含有量は 0.05 mol/mol-C だった。

【0065】

例6（比較例）

特許第3629523号公報の実施例1に開示されたNi担持炭素触媒を用いて、水素の生成量を増加させるために、反応温度を400に昇温して、水性液を処理した。反応圧力は20MPaである。

反応開始から50時間後に得られた分解物を、例1と同様にして分析し、結果を、図3(c)に示した。水素含有量は 0.09 mol/mol-C に増加したが、上述の例4の含有量の半分以下にすぎず、上述の例1の水素の含有量に明らかに達しなかった。

更に、反応開始から50時間の間、適宜分解物をサンプリングし、それに含まれる水素の量を、例4と同様に測定し、結果を、反応時間に対してプロットして、図4に示した。(c)Ni担持触媒を用いて400で反応した場合、水素収量は、反応開始から50時間まで、ほぼ一定で、水素の含有量は 0.09 mol/mol-C であり、例4のNi/Co担持触媒の半分以下にすぎなかった。

10

【0066】

例7（実施例）

上述した例4において、アンモニア水30mLを加えて200mLとした水溶液に、5.5gのNiSO₄・6H₂Oと5.5gのCo(NO₃)₂・6H₂Oを加えた他は、同様の方法を用いて、多孔質炭素担体にNiとCoを担持した触媒を調製した。触媒焼成温度は、約700であった。

20

【0067】

例1と同様の方法で、触媒の形状と触媒の寸法を測定した。形状は、ほぼ球状であり、直径は270μmであった。

例1と同様の方法で、NiとCoの担持量を用いて測定した。Ni含有量は30重量%、Co含有量は20重量%であり、NiとCoの担持量の合計は50重量%であり、Ni/Co（重量比）は1.50であった。

例1と同様の方法で、触媒のBET比表面積を測定した。触媒のBET比表面積は、 $225 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

また、例1と同様の方法で、触媒が有する細孔の孔径を測定したところ、触媒は、孔径1~10nmである細孔（窒素吸着法を用いた）と、孔径0.3~1μmである細孔（走査型電子顕微鏡を用いた）を有していた。

30

【0068】

調製したNiとCoを担持した多孔質炭素触媒0.7gを、固定床方式の反応容器（内容積6mL）に充填した後、この固定床方式の反応容器に高圧ポンプを用いて、20MPaに加圧した水を0.2mL/分で連続供給しつつ、10/分の昇温速度で360まで昇温した。その後、メチルエチルケトン（濃度6000ppm）、イソプロピルアルコール（濃度1000ppm）とフェノール（濃度13000ppm）を含んだ水性液を反応容器内に導入し、反応圧力20MPa及び反応温度350の条件下に処理を行った。LHSV=20であった。

【0069】

反応開始から50時間後に得られた分解物を、ガスクロマトグラフ（分析条件：カラム温度80）を用いて分析した。水性液に含まれる有機化合物であるメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール及びフェノールの反応率は、約91%であった。水素、エタン、メタン及び二酸化炭素に転換され、分解物に含まれる水素の量（即ち、水素の収量）は約 0.09 mol/mol-C であった。水性液に含まれる有機化合物の炭素1モル当たりの水素の発生量は、Ni単独の場合と比較して高かった。

40

【0070】

例8（実施例）

上述した例4において、アンモニア水30mLを加えて200mLとした水溶液に、5.5gのNiSO₄・6H₂Oと5.5gのCo(NO₃)₂・6H₂Oを加えた他は、

50

同様の方法を用いて、多孔質炭素担体にNiとCoを担持した触媒を調製した。触媒焼成温度は、約500であった。

【0071】

例1と同様の方法で、触媒の形状と触媒の寸法を測定した。形状は、ほぼ球状であり、直径は300 μ mであった。

例1と同様の方法で、NiとCoの担持量を用いて測定した。Ni含有量は30重量%、Co含有量は19重量%であり、NiとCoの担持量の合計は49重量%であり、Ni/Co(重量比)は1.58であった。

例1と同様の方法で、触媒のBET比表面積を測定した。触媒のBET比表面積は、217m²/gであった。

また、例1と同様の方法で、触媒が有する細孔の孔径を測定したところ、触媒は、孔径1~10nmである細孔(窒素吸着法を用いた)と、孔径0.3~1 μ mである細孔(走査型電子顕微鏡を用いた)を有していた。

【0072】

例7と同様の方法を用いて、上述水性液を同条件で処理した。即ち、350、20MPaで水性液を処理した。LHSV=20であった。

【0073】

反応開始から50時間後に得られた分解物を、ガスクロマトグラフ(分析条件:カラム温度80)を用いて分析した。水性液に含まれる有機化合物であるメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール及びフェノールの反応率は、約90%であった。水素、エタン、メタン及び二酸化炭素に転換され、分解物に含まれる水素の量(即ち、水素の収量)は約0.09mol/mol-Cであった。水性液に含まれる有機化合物の炭素1モル当たりの水素の発生量は、Ni単独の場合と比較して高かった。

【0074】

例9(実施例)

上述した例4で調製した触媒を用いて、例7と同様の方法を用いて、上述水性液を同条件で処理した。即ち、350、20MPaで水性液を処理した。LHSV=20であった。

【0075】

反応開始から50時間後に得られた分解物を、ガスクロマトグラフ(分析条件:カラム温度80)を用いて分析した。水性液に含まれる有機化合物であるメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール及びフェノールの反応率は、約96%であった。水素、エタン、メタン及び二酸化炭素に転換され、分解物に含まれる水素の量(即ち、水素の収量)は約0.08mol/mol-Cであった。水性液に含まれる有機化合物の炭素1モル当たりの水素の発生量は、Ni単独の場合と比較して高かった。

【0076】

例10(比較例)

触媒焼成温度を700に変更した以外は、特許第3629523号公報の実施例1に開示された方法と同様の方法を用いてNi担持炭素触媒を調製した。

調製したNiを担持した多孔質炭素触媒0.7gを、固定床方式の反応容器(内容積6mL)に充填した後、この固定床方式の反応容器に高圧ポンプを用いて、20MPaに加圧した水を0.5mL/分で連続供給しつつ、10/分の昇温速度で360まで昇温した。その後、メチルエチルケトン(濃度6000ppm)、イソプロピルアルコール(濃度1000ppm)とフェノール(濃度13000ppm)を含んだ水性液を反応容器内に導入し、反応圧力20MPa及び反応温度350の条件下に処理を行った。LHSV=50であった。

【0077】

反応開始から50時間後に得られた分解物を、ガスクロマトグラフ(分析条件:カラム温度80)を用いて分析した。水性液に含まれる有機化合物であるメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール及びフェノールの反応率は、約74%であった。水素、エタン

10

20

30

40

50

、メタン及び二酸化炭素に転換され、分解物に含まれる水素の量（即ち、水素の収量）は約 $0.08 \text{ mol / mol - C}$ であった。水性液に含まれる有機化合物の炭素 1 モル当たりの水素の発生量は、上述の少なくとも Co を担持した触媒より低かった。

【0078】

以上の結果から、本発明の少なくとも Co を担持した触媒は、 Ni のみを担持した炭素触媒より極めて高い水素収量を示すことが明らかである。更に、 Co に加えて Ni を担持した本発明の Ni / Co 担持触媒も、 Ni 担持触媒より極めて高い水素収量を示すことが明らかである。水素収量は、 Co 単独の場合が最も多い。 Co に加えて Ni を担持すると、水素収量は減少するが、 Ni を単独で担持した触媒より、水素収量は多い。

尚、 Ni 担持触媒を用いる水性液の処理温度を上昇させて、 Ni / Co 担持触媒を 360 で用いた場合と同等の水素収量を得るためには、少なくとも 480 程度の高温が必要と予想される。このことから、特許第 3629523 号公報の実施例 1 に開示された Ni 担持炭素触媒を用いて、水素の生成量を増加させることは本質的に困難と考えられる。

【0079】

例 2（実施例）、例 4（実施例）、例 7（実施例）、例 3（比較例）及び例 10（比較例）の触媒の各々について、反応前の触媒と反応開始から 50 時間後の触媒の X 線回折を行い、各々図 5、6、7、8 及び 9 に示した。X 線回折は、島津製作所製の XD-610（商品名）を用い、室温で、X 線として Cu - K 線を用い、走査速度 0.25 度 / 分 、管電圧 30 kV 、管電流 30 mA で行った。

【0080】

例 2（実施例）の 700 で焼成した Co 担持触媒について、反応前の X 線回折プロット図 5（i）と反応開始から 50 時間後の X 線回折プロット図 5（ii）を比較すると、図 5（ii）には $2\theta = 47.3$ に小さなピークを生じているものの、（i）の $2\theta = 44$ の主ピーク及び $2\theta = 51.5$ の副ピークは、（ii）についてもほとんど変化はなく、反応を行うことでその触媒構造に大きな変化を生じていないことがわかる。

【0081】

更に、例 4（実施例）及び例 7（実施例）の Co に加え Ni を担持した触媒について、反応前の X 線回折プロット図 6（i）及び図 7（i）と、反応開始から 50 時間後の X 線回折プロット図 6（ii）及び図 7（ii）とを比較すると、ほとんど変化はなく、反応を行うことでその触媒構造に大きな変化を生じていないことがわかる。

【0082】

これに対し、例 3（比較例）の Ni のみを担持した触媒については、反応前の触媒の X 線回折プロット図 8（i）と反応開始から 50 時間後の触媒の X 線回折プロット図 8（ii）を比較すると、（i）の $2\theta = 44.2$ の主ピークも $2\theta = 51.6$ の副ピークも、（i）より（ii）の方が、より先鋭化し、シンタリングを生じていることが明らかであり、その触媒構造に変化を生じつつあることが理解できる。これは、 Ni 担持触媒は、反応を行った時間の範囲では水素ガスの生成量に変化が認められないが、触媒の実質的な構造上の変化は生じているので、更に長時間反応を行った場合、将来触媒の失活を生じ得ることが予想される。従って、 Co を担持した触媒は、 Ni を担持した触媒より触媒寿命が長く、更に、 Co に加えて Ni を加えることで、更に触媒寿命が長くなることが理解できる。

【0083】

図 9 に、例 10（比較例）の Ni のみを担持した触媒（触媒焼成温度： 700 ）について、反応前の触媒の X 線回折プロット（図 9（i））と反応開始から 50 時間後の触媒の X 線回折プロット（図 9（ii））を示した。図 9 も図 8 と同様に、 $2\theta = 44.2$ の主ピークも $2\theta = 51.6$ の副ピークも、反応後のピークの方が、より先鋭化し、明らかなシンタリングが認められた。

【0084】

以上の結果から、本発明の少なくとも Co を担持した触媒は、 Ni 担持触媒より極めて高い水素収量を示すことが明らかである。更に、X 線回折の結果から、少なくとも Co を

10

20

30

40

50

担持した触媒の方がNi担持触媒より、より劣化が少ない、即ち触媒寿命が長いことが明らかとなった。更に、Coに加えNiを担持するとより触媒寿命が長いことも明らかになった。

尚、反応速度の点では、Ni担持触媒が、Co担持触媒より優れるので、Coに加えてNiも担持することで、ガス化効率も向上され、性能のバランスに優れる触媒を提供することができる。

このことから、本発明に係る炭素系担体に触媒機能を有する物質として少なくともCoが担持されている触媒は、反応速度（ガス化効率）、水素収量及び触媒寿命の三者を考慮しながら、更に、他の触媒機能を有する物質（具体的には、例えばNi）が担持されてよく、目的に応じて適切な量のCo（必要であれば、更に他の触媒機能を有する物質の量）を検討し、そのような本発明の触媒を、その目的に応じて使用することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】図1は、500又は700で焼成したCo担持触媒又は500で焼成したNi担持触媒を用いて、350の反応温度、20MPaの反応圧力、10LHSV、2%TOCの条件で、水性液を処理した場合、各々の触媒について、反応開始から50時間後のCO₂、CH₄、C₂H₆及びH₂の、炭素1モル当たりの収量（モル）を示す。

(a)は、Co担持触媒（焼成温度：500）を用いた結果を示す。(b)は、Co担持触媒（焼成温度：700）を用いた結果を示す。(c)は、Ni担持触媒（焼成温度：500）を用いた結果を示す。

20

【図2】図2は、500又は700で焼成したCo担持触媒又は500で焼成したNi担持触媒を用いて、350の反応温度、20MPaの反応圧力、10LHSV、2%TOCの条件で、水性液を処理した場合、各々の触媒について、反応開始から50時間までの、炭素1モル当たりのH₂の収量（モル）を示す。(a)は、Co担持触媒（焼成温度：500）を用いた結果を示す。(b)は、Co担持触媒（焼成温度：700）を用いた結果を示す。(c)は、Ni担持触媒（焼成温度：500）を用いた結果を示す。

【図3】図3は、Ni/Co（約4/1）担持触媒又はNi担持触媒を用いて、360又は400の反応温度、20MPaの反応圧力の条件で、水性液を処理した場合、反応開始から50時間後の、各々の触媒について、CO₂、CH₄、C₂H₆及びH₂の、炭素1モル当たりの収量（モル）を示す。(a)は、Ni/Co（約4/1）担持触媒（焼成温度：700）を用い、反応温度360の結果を示す。(b)は、Ni担持触媒（焼成温度：500）を用い、反応温度360の結果を示す。(c)は、Ni担持触媒（焼成温度：500）を用い、反応温度400の結果を示す。

30

【図4】図4は、Ni/Co（約4/1）担持触媒又はNi担持触媒を用いて、360又は400の反応温度、20MPaの反応圧力の条件で、水性液を処理した場合の、反応開始から50時間までの、炭素1モル当たりのH₂の収量（モル）を示す。(a)は、Ni/Co担持触媒（焼成温度：700）を用い、反応温度360の結果を示す。

(b)は、Ni担持触媒（焼成温度：500）を用い、反応温度360の結果を示す。(c)は、Ni担持触媒（焼成温度：500）を用い、反応温度400の結果を示す。

40

【図5】図5は、700で焼成したCo担持触媒のX線回折プロットを示す。(i)は、Co担持触媒の反応前のX線回折プロットを示す。(ii)は、Co担持触媒を用いて、350の反応温度、20MPaの反応圧力、10LHSV、2%TOCの条件で、水性液を処理し、反応開始から50時間後のX線回折プロットを示す。

【図6】図6は、700で焼成したNi/Co担持触媒（Ni/Co（重量比）=1.87）のX線回折プロットを示す。(i)は、上記Ni/Co担持触媒の反応前のX線回折プロットを実線で示す。(ii)は、上記Ni/Co担持触媒Co担持触媒を用いて、350の反応温度、20MPaの反応圧力、10LHSV、2%TOCの条件で、水性液を処理し、反応開始から50時間後のX線回折プロットを点線で示す。

50

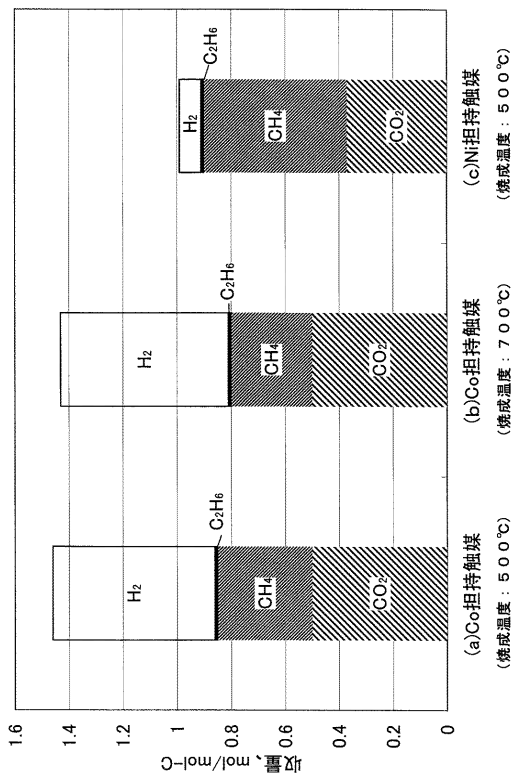
【図7】図7は、700 で焼成したNi/Co担持触媒 (Ni/Co (重量比) = 3 / 2) のX線回折プロットを示す。(i)は、上記Ni/Co担持触媒の反応前のX線回折プロットを実線で示す。(ii)は、上記Ni/Co担持触媒を用いて、350 の反応温度、20MPaの反応圧力、20LHSV、2%TOCの条件で、水性液を処理し、反応開始から50時間後のX線回折プロットを点線で示す。

【図8】図8は、500 で焼成したNi担持触媒のX線回折プロットを示す。(i)は、Ni担持触媒の反応前のX線回折プロットを示す。(ii)は、Ni担持触媒を用いて350 の反応温度、20MPaの反応圧力、10LHSV、2%TOCの条件で、水性液を処理し、反応開始から50時間後のX線回折プロットを示す。

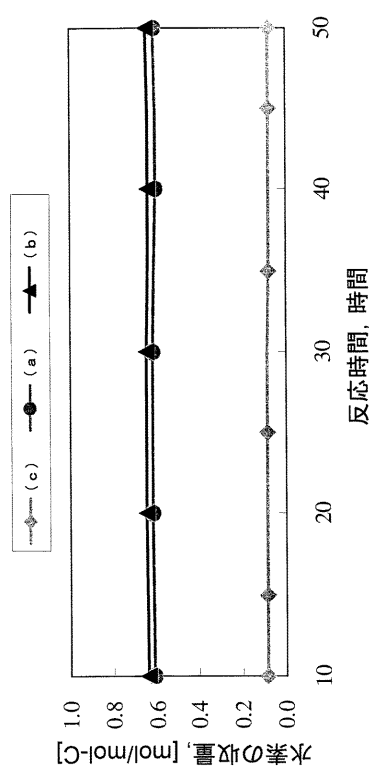
【図9】図9は、700 で焼成したNi担持触媒のX線回折プロットを示す。(i)は、Ni担持触媒の反応前のX線回折プロットを実線で示す。(ii)は、Ni担持触媒を用いて350 の反応温度、20MPaの反応圧力、50LHSV、2%TOCの条件で、水性液を処理し、反応開始から50時間後のX線回折プロットを点線で示す。

10

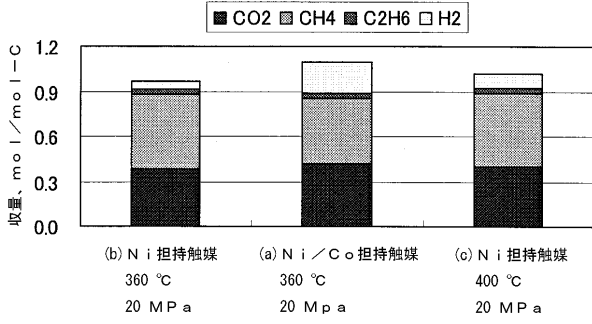
【図1】



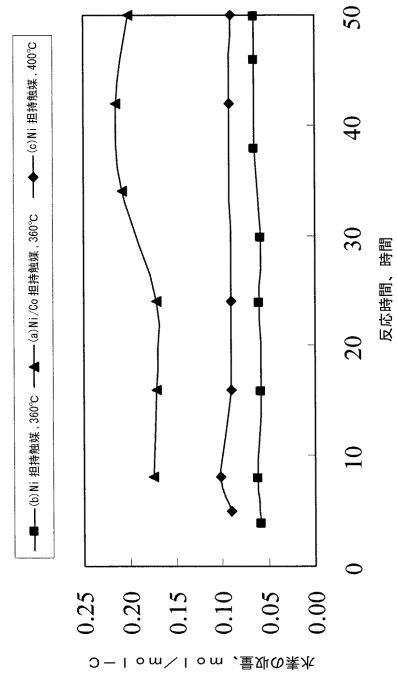
【図2】



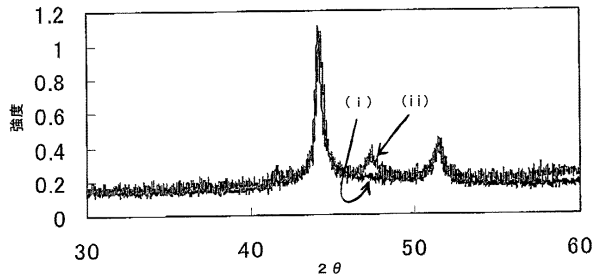
【 図 3 】



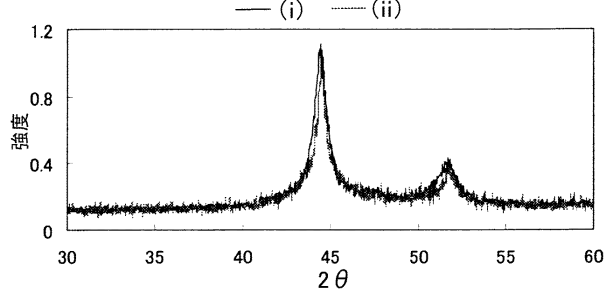
【 図 4 】



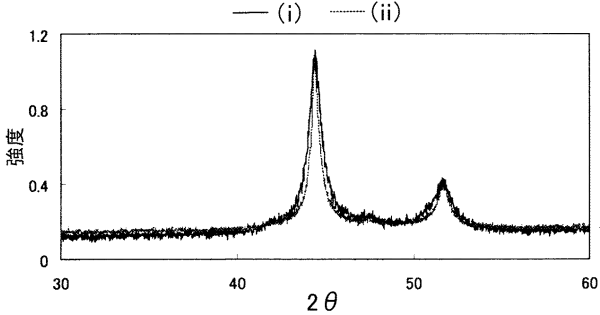
【 図 5 】



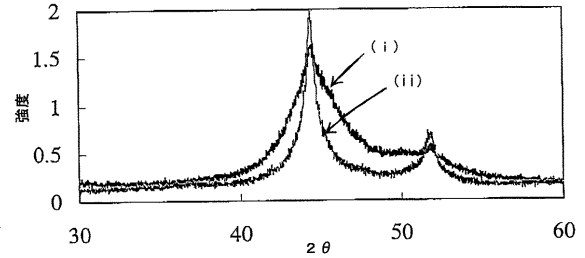
【 図 7 】



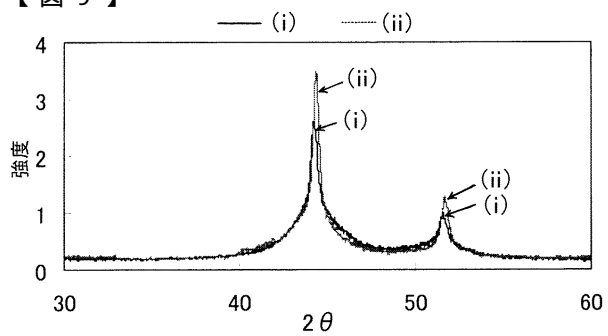
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
C 1 0 L	3/06	(2006.01)	C 1 0 L	3/00	A
C 0 2 F	1/02	(2006.01)	C 0 2 F	1/02	B
C 0 2 F	11/10	(2006.01)	C 0 2 F	11/10	Z

(74)代理人 100107180

弁理士 玄番 佐奈恵

(72)発明者 三浦 孝一

京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内

(72)発明者 中川 浩行

京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内

(72)発明者 アトゥル・シャーマ

滋賀県彦根市八坂町3 2 2 5 財団法人滋賀県産業支援プラザ 環境調和型産業システム研究室内

(72)発明者 東 隆行

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 大隅 省二郎

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平01 - 135536 (JP, A)

特開平05 - 345130 (JP, A)

特開2003 - 246992 (JP, A)

特開平05 - 319813 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C 0 2 F 1 / 0 2 - 1 / 1 8

1 1 / 0 0 - 1 1 / 2 0