



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C01B 3/40, B01J 23/46, 23/58, 23/42, 35/10	A1	(11) 国際公開番号 WO98/46523
		(43) 国際公開日 1998年10月22日 (22.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01686	若松周平(WAKAMATSU, Shuhei)[JP/JP] 〒230-8601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内 Kanagawa, (JP)	
(22) 国際出願日 1998年4月13日 (13.04.98)	(74) 代理人	
(30) 優先権データ	弁理士 池浦敏明, 外(IKEURA, Toshiaki et al.)	
特願平9/110436 1997年4月11日 (11.04.97) JP	〒151-0053 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号	
特願平9/126304 1997年4月30日 (30.04.97) JP	第一西協ビル113号 Tokyo, (JP)	
特願平9/220092 1997年7月31日 (31.07.97) JP	(81) 指定国 AU, CA, CN, ID, JP, MX, NO, RU, TM, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
特願平9/250061 1997年8月29日 (29.08.97) JP	添付公開書類 国際調査報告書	
特願平9/250062 1997年8月29日 (29.08.97) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 千代田化工建設株式会社 (CHIYODA CORPORATION)[JP/JP] 〒230-8601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 Kanagawa, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)		
八木冬樹(YAGI, Fuyuki)[JP/JP]		
南雲篤郎(NAGUMO, Atsuro)[JP/JP]		
和田幸隆(WADA, Yukitaka)[JP/JP]		
志村光則(SHIMURA, Mitsunori)[JP/JP]		
浅岡佐知夫(ASAOKA, Sachio)[JP/JP]		
(54)Title: CATALYST FOR PREPARATION OF SYNTHESIS GAS AND PROCESS FOR PREPARING CARBON MONOXIDE		
(54)発明の名称 合成ガス製造用触媒及び一酸化炭素の製造方法		
(57) Abstract		
A catalyst for the preparation of a synthesis gas by using a carbon-containing organic compound as a starting material, and a process for preparing carbon monoxide by using the catalyst. The catalyst comprises a carrier made of a metal oxide and, supported thereon, at least one catalyst metal selected from among rhodium, ruthenium, iridium, palladium, and platinum, and is characterized in that the specific surface area of the catalyst is not more than 25 m ² /g, that the electronegativity of the metal ion in the carrier metal oxide is not more than 13.0, and that the amount of the catalyst metal carried is 0.0005 to 0.1 % by mole in terms of metal based on the carrier metal oxide.		

(57)要約

含炭素有機化合物を原料とする合成ガスの製造用触媒及びその触媒を用いる一酸化炭素の製造方法が記載されている。

合成ガス製造用触媒は、金属酸化物からなる担体にロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の触媒金属を担持させた触媒であって、該触媒の比表面積が $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、かつ該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が13.0以下であり、該触媒金属の担持量が金属換算量で担体金属酸化物に対して0.0005～0.1モル%であることを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

明 細 書

合成ガス製造用触媒及び一酸化炭素の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、合成ガス製造用触媒及び一酸化炭素の製造方法に関するものである。

背景技術

合成ガスは、水素と一酸化炭素からなる混合ガスで、アンモニア、メタノール、酢酸等の工業製品の合成原料として広く利用されている。

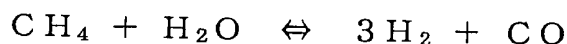
- 10 このような合成ガスは、炭化水素に触媒の存在下でスチーム及び／又は炭酸ガスを反応させることによって製造することができる。しかしながら、この反応においては、その副反応として、炭素析出反応が起って炭素が析出し、この析出炭素によって触媒被毒が生じるという問題が起る。

- 15 この炭素析出は、原料の含炭素有機化合物と生成物であるCOを原料として起こり、それらの分圧が高くなる程促進されるので、スチームや炭酸ガスの供給量を増加するとともに、反応圧力を低下させることにより、その炭素析出量を減少させることができる。しかし、この場合には、それらの含炭素有機化合物とCOの分圧を低下させるために、過剰のス
20 チームや炭酸ガスを必要とするため、いくつかの不都合を生じる。例えば、スチームや炭酸ガスの予熱のための熱エネルギーの消費量が増大するとともに、製品からこれらのガスを分離するためのコストが増大し、さらに、反応装置が大型のものになるため、装置コストが増大するとい

う問題がある。

特開平 5-208801 号公報には、第 8 族金属を、高純度超微粉単結晶酸化マグネシウムに担持した二酸化炭素リフォーミング触媒が、又特開平 6-279003 号公報にはアルカリ土類金属酸化物類の少なくとも 1 種以上の化合物と酸化アルミニウムからなる担体上にルテニウム化合物を担持させた二酸化炭素リフォーミング触媒が開示されている。更に、特開平 9-168740 号公報には、第 2 族～第 4 族の金属酸化物又はランタノイド金属酸化物からなる担体又はその金属酸化物を含有するアルミナの複合体からなる担体にロジウムを担持した二酸化炭素リフォーミング触媒が開示されている。しかしながら、これらの触媒の反応試験は常圧下で実施されており、工業的に意味のある高圧下では、その炭素析出活性が大きく、工業触媒としては未だ満足すべきものではなかった。

一酸化炭素は、ヒドロホルミル化などの工業製品の合成原料として広く利用されている。この一酸化炭素は、一般的にはメタンのスチームリフォーミングにより下記の反応で、合成ガスを製造した後、合成ガスより一酸化炭素を分離することにより製造される。



しかしながら、この反応では、水素 3 モルに対して、一酸化炭素が 1 モルしか生成せず、一酸化炭素の製造法としては、非効率的である。これに対して、メタンの炭酸ガスによるリフォーミングでは、下記の反応



より、水素と一酸化炭素が等モル製造され、この合成ガスより、一酸化

炭素を製造する方がより効率的である。また、この際、メタンに対して過剰の炭酸ガスを加えた場合、下記の逆シフト反応により炭酸ガスと水素より一酸化炭素が生成し、



- 5 生成ガス中の一酸化炭素濃度は、さらに増加する。従って、一酸化炭素の製造に関しては、炭酸ガスリフォーミングが有効であるが、この反応より得られる生成ガスは、平衡的に炭素析出を起こす組成となり、反応に用いる触媒の活性劣化が著しい。

本発明の目的は以下の通りである。

- 10 (1) 含炭素有機化合物とスチーム及び／又は二酸化炭素とを反応させて合成ガスを製造する方法に用いる触媒において、炭素析出活性の抑制された触媒を提供すること。
- (2) 含炭素有機化合物と酸素とを反応させて合成ガスを製造する方法に用いる触媒において、炭素析出活性の抑制された触媒を提供すること。
- 15 (3) 含炭素有機化合物に二酸化炭素を反応させて合成ガスを製造する工程と、得られた合成ガスから一酸化炭素を濃縮する工程からなる一酸化炭素の製造方法において、その合成ガス製造工程において、炭素析出活性の抑制された触媒を用いることにより、一酸化炭素を経済的に有利に製造する方法を提供すること。

- 20 本発明のさらに他の目的は、本明細書における以下の記載から明らかに理解されるであろう。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明

を完成するに至った。

本発明によれば、金属酸化物からなる担体にロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の触媒金属を担持させた触媒であって、該触媒の比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、かつ該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が 13.0 以下であり、該触媒金属の担持量が金属換算量で担体金属酸化物に対して $0.0005 \sim 0.1$ モル%であることを特徴とする合成ガス製造用触媒が提供される。

また、本発明によれば、含炭素有機化合物を触媒の存在下において、加圧条件下で二酸化炭素と高温で反応させて合成ガスを製造する工程と、得られた合成ガス中の一酸化炭素を濃縮する工程からなる一酸化炭素の製造方法において、前記合成ガス製造用触媒として、金属酸化物からなる担体にロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の触媒金属を担持させた触媒であって、該触媒の比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、かつ該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が 13.0 以下であり、該触媒金属の担持量が金属換算量で担体金属酸化物に対して $0.0005 \sim 0.1$ モル%である触媒を用いることを特徴とする一酸化炭素の製造方法が提供される。

本発明の触媒は、含炭素有機化合物を原料とする合成ガスの製造に際して用いられる触媒である。この場合の合成ガスの製造方法には、従来公知の各種の方法が包含され、その具体例としては、(i) 含炭素有機化合物とスチームとを反応させる方法、(ii) 含炭素有機化合物と二酸化炭素とを反応させる方法、(iii) 含炭素有機化合物に、スチームと二

酸化炭素との混合物を反応させる方法及び (iv) 含炭素有機化合物と酸素とを反応させる方法が挙げられる。

本発明の触媒は、特定性状の担体金属酸化物に、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru)、イリジウム (Ir)、パラジウム (Pd) 及び白金 (Pt) の中から選択された少なくとも 1 種の触媒金属を担持させた触媒である。この場合、触媒金属は、金属状態で担持されていてもよいし、酸化物等の金属化合物の状態で担持されていてもよい。

本発明の触媒は、含炭素有機化合物の合成ガス化反応に必要な活性は保有するものの、その副反応である炭素析出反応はこれを著しく抑制する作用を有することを特徴とする。

本発明による炭素析出反応を著しく抑制する触媒は、

(i) 該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が 1.3 以下であること、

(ii) 該触媒の比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であること、

(iii) 該金属触媒の担持量が該担体金属酸化物に対して 0.0005 ~ 0.1 モル% であること、

を特徴とする触媒である。このような炭素析出活性の著しく抑制された触媒は、本発明者らによって初めて見出されたものである。

担体として用いる金属酸化物には、単一金属酸化物の他、複合金属酸化物が包含される。本発明においては、この担体用金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度を、1.3 以下、好ましくは 1.2 以下、より好ましくは 1.0 以下に規定する。その下限値は、4 程度である。本発明で用いる担体用金属酸化物の金属イオンの電気陰性度は 4 ~ 1.3、好ましくは 4

～12である。

この金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が13を超えるようになると、その触媒の使用に際し、炭素析出が著しくなるので好ましくない。

なお、前記金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度は、次式により定義されるものである。

$$X_i = (1 + 2i) X_o$$

X_i : 金属イオンの電気陰性度

X_o : 金属の電気陰性度

i : 金属イオンの荷電子数

10 金属酸化物が複合金属酸化物の場合は、平均の金属イオン電気陰性度を用い、その値は、その複合金属酸化物中に含まれる各金属イオンの電気陰性度に複合酸化物中の各酸化物のモル分率を掛けた値の合計値とする。

金属の電気陰性度 (X_o) は P a u l i n g の電気陰性度を用いる。

15 P a u l i n g の電気陰性度は、「藤代亮一訳、ムーア物理化学 (下) (第4版)、東京化学同人、P 7 0 7 (1974)」の表15.4記載の値を用いる。

なお、金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度については、例えば、
「触媒学会編、触媒講座、第2巻、P 1 4 5 (1985)」に詳述され
20 ている。

前記金属酸化物には、M g、C a、B a、Z n、A l、Z r、L a等の金属を1種又は2種以上含む金属酸化物が包含される。このような金属酸化物としては、マグネシア (M g O)、酸化カルシウム (C a O)、

酸化バリウム (BaO)、酸化亜鉛 (ZnO)、アルミナ (Al_2O_3)、
ジルコニア (ZrO_2)、酸化ランタン (La_2O_3) 等の単一金属酸化
物の他、 MgO/CaO 、 MgO/BaO 、 MgO/ZnO 、 $\text{MgO}/$
 Al_2O_3 、 MgO/ZrO_2 、 CaO/BaO 、 CaO/ZnO 、 Ca
5 $\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CaO/ZrO_2 、 BaO/ZnO 、 $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、
 BaO/ZrO_2 、 $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ZnO/ZrO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 等
の複合金属酸化物が挙げられる。

本発明による比表面積が $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の触媒は、触媒金属の担持
10 前に担体金属酸化物を $300 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $650 \sim 1200^\circ\text{C}$
 0°C で焼成し、触媒金属担持後更に得られた触媒金属担持生成物を $600 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $650 \sim 1200^\circ\text{C}$ で焼成することによつて得ることができる。また、担体金属酸化物に触媒金属を担持後、得られた触媒金属担持物を、 $600 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $650^\circ\text{C} \sim 1$
15 200°C で焼成することにより得ることができる。焼成温度の上限値は特に規定されないが、通常、 1500°C 以下、好ましくは 1300°C 以下である。この場合、その焼成温度と焼成時間によって、得られる触媒又は担体金属酸化物の比表面積をコントロールすることができる。本発明の触媒又は本発明で用いる担体金属酸化物の好ましい比表面積は、 2
20 $0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。その下限値は、 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。金属イオンの電気陰性度が 1.3 以下の担体金属酸化物の比表面積又は触媒の比表面積をこのような範囲に規定することにより、触媒の炭素析出活

性を著しく抑制することができる。担体金属酸化物に対する触媒金属の担持量は、金属換算量で、担体金属酸化物に対し、0.0005モル%以上、好ましくは0.001モル%以上、より好ましくは0.002モル%以上である。その上限値は、通常、0.1モル%、好ましくは0.09モル%である。本発明の場合、その触媒金属担持量は0.0005～0.1モル%、好ましくは0.001～0.1モル%の範囲に規定するのがよい。

本発明の触媒において、その触媒の比表面積と担体金属酸化物の比表面積とは実質的にはほぼ同じであり、本明細書中では、その触媒の比表面積と担体金属酸化物の比表面積とは同義として用いた。

なお、本明細書中で触媒又は担体金属酸化物に関して言う比表面積は、「BET」法により、温度15℃で測定されたものであり、その測定装置としては、柴田科学社製の「SA-100」が用いられた。

本発明によるこのような触媒は、その触媒比表面積が小さく、かつその触媒金属の担持量が非常に少量であるため、炭素析出活性の著しく抑制されたものであるが、一方、原料含炭素有機化合物に対する十分な合成ガス化活性を有するものである。

本発明の触媒は、常法に従って調製することができる。本発明触媒の1つの好ましい調製法は、含浸法である。この含浸法により本発明触媒を調製するには、水中に分散させた担体金属酸化物に触媒金属塩又はその水溶液を添加、混合した後、その担体金属酸化物を水溶液から分離し、次いで乾燥し、焼成する。また、担体金属酸化物を排気後、細孔容積分の金属塩溶液を少量ずつ加え、担体表面を均一に濡れた状態にした後、

乾燥、焼成する方法（incipient-wetness法）も有効である。これらの方法の場合、その触媒金属塩としては、水溶性塩が用いられる。このような水溶性塩には、硝酸塩、塩化物等の無機酸塩や、酢酸塩、シュウ酸塩等の有機酸塩が包含される。また、金属のアセチル

5 アセトナト塩等をアセトン等の有機溶媒に溶解し、担体金属酸化物に含浸させてもよい。触媒金属塩を水溶液として含浸させた金属金属酸化物の乾燥温度は100～200℃、好ましくは100～150℃であり、又、有機溶媒を用いて含浸した場合は、その溶媒の沸点より50～100℃高温で乾燥する。乾燥物の焼成温度及び焼成時間は、得られる担体

10 金属酸化物又は触媒の比表面積（触媒の比表面）に応じて適宜選定するが、一般的には、500～1100℃の範囲の焼成温度が用いられる。

本発明触媒を調製する場合、その担体である金属酸化物は、市販の金属酸化物や、市販の金属水酸化物を焼成して得られる金属酸化物であることができる。この金属酸化物の純度は98重量%以上、好ましくは9

15 9重量%以上であるが、炭素析出活性を高める成分や高温、還元ガス雰囲気下で分解する成分、例えば鉄、ニッケル等の金属や二酸化ケイ素（ SiO_2 ）等の混入は好ましくなく、それらの不純物は、金属酸化物中、1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下にするのがよい。

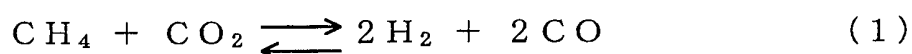
本発明の触媒は、粉末状、顆粒状、球形状、円柱状、円筒状等の各種

20 の形状で用いられ、その形状は使用される触媒床の方式に応じて適宜選定される。

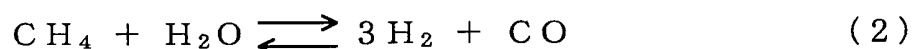
本発明の触媒を用いて合成ガスを製造するには、触媒の存在下において、含炭素有機化合物とスチーム及び／又は二酸化炭素（ CO_2 ）とを

反応させるか、含炭素有機化合物と酸素と反応させればよい。含炭素有機化合物としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ナフサ等の低級炭化水素や、メタノール、ジメチルエーテル等の非炭化水素系化合物が用いられるが、好ましくはメタンである。本発明においては、炭酸ガスを含む天然ガス（メタンガス）を反応原料として有利に用いることができる。

メタンと二酸化炭素（ CO_2 ）とを反応させる方法（ CO_2 リフォーミング）の場合、その反応は次式で示される。



メタンとスチームとを反応させる方法（スチームリフォーミング）の場合、その反応は次式で示される。



CO_2 リフォーミングにおいて、その反応温度は $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ であり、その反応圧力は加圧であり、 $5 \sim 40 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、好ましくは $5 \sim 30 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ である。また、この反応を固定床方式で行う場合、そのガス空間速度（GHSV）は $1,000 \sim 10,000 \text{ hr}^{-1}$ 、好ましくは $2,000 \sim 8,000 \text{ hr}^{-1}$ である。原料含炭素有機化合物に対する CO_2 の使用割合を示すと、原料化合物中の炭素1モル当り、 CO_2 $20 \sim 0.5$ モル、好ましくは $10 \sim 1$ モルの割合である。

スチームリフォーミングにおいて、その反応温度は $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ であり、その反応圧力は加圧であり、 $1 \sim 40 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、好ましくは $5 \sim 30 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ である。また、

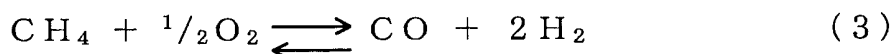
この反応を固定床方式で行う場合、そのガス空間速度（GHSV）は1,000～10,000 hr⁻¹、好ましくは2,000～8,000 hr⁻¹以下である。原料含炭素有機化合物に対するスチーム使用割合を示すと、原料化合物中の炭素1モル当り、スチーム（H₂O）0.5～5モル、好ましくは1～2モル、より好ましくは1～1.5モルの割合である。

本発明によりスチームリフォーミングを行う場合、前記のように、原料化合物の炭素1モル当りのスチーム（H₂O）を2モル以下に保持しても、炭素析出を抑制して、工業的に有利に合成ガスを製造することができる。従来の場合には、原料化合物の炭素1モル当り2～5モルのスチームを必要としていたことを考えると、2モル以下のスチームの使用によってリフォーミング反応を円滑に進行させ得ることは、本発明触媒の工業上の大きな利点である。

本発明の触媒は、含炭素有機化合物に、スチームとCO₂の混合物を反応させる際の触媒として有利に用いられる。この場合、スチームとCO₂との混合割合は特に制約されないが、一般的には、H₂O/CO₂モル比で、0.1～10である。

本発明の触媒を用いて含炭素有機化合物と酸素とを反応させる場合、その含炭素有機化合物としては、前記した如き炭化水素系及び非炭化水素系の有機化合物が用いられるが、好ましくはメタンである。酸素源としては、酸素や、空気、富酸素化空気が用いられる。本発明においては、炭酸ガスを含む天然ガス（メタンガス）を反応原料として有利に用いることができる。

メタンと酸素とを反応させる場合、その反応は次式で示される。



この含炭素有機化合物の部分酸化において、その反応温度は500～1500℃、好ましくは700～1200℃であり、その反応圧力は加
5 圧であり、5～50 kg/cm²G、好ましくは10～40 kg/cm²G
である。また、この反応を固定床方式で行う場合、そのガス空間速度
(GHSV)は1,000～50,000 hr⁻¹、好ましくは2,000
0～20,000 hr⁻¹である。原料含炭素有機化合物と酸素の使用割
合を示すと、原料含炭素有機化合物中の炭素のモル数と酸素分子のモル
10 数との比C/O₂で、4～0.1、好ましくは2～0.5である。また、
この部分酸化法は、大きな発熱反応であるため、水蒸気や炭酸ガスを原
料に添加して、オートサーミック式の反応方式を採用することもできる。

本発明の触媒を用いる前記各種の反応は、固定床方式、流動床方式、
懸濁床方式、移動床方式等の各種の触媒方式で実施されるが、好ましく
15 は固定床方式で実施される。

本発明による一酸化炭素の製造方法は、その第1工程として合成ガス
製造工程を含む。この第1工程は、触媒の存在下、含炭素有機化合物と
二酸化炭素とを反応させることによって実施される。この場合の合成ガ
ス製造用触媒としては、前記した触媒を用いる。

20 この含炭素有機化合物と二酸化炭素とを反応させる工程(CO₂リフ
ォーミング)において、その反応温度は500～1200℃、好ましく
は600～1000℃であり、その反応圧力は加圧であり、1～40 kg/cm²G、
好ましくは5～30 kg/cm²Gである。また、この反応

を固定床方式で行う場合、そのガス空間速度（GHSV）は1,000
～10,000 hr⁻¹、好ましくは2,000～8,000 hr⁻¹であ
る。原料含炭素有機化合物に対する二酸化炭素の使用割合を示すと、原
料化合物中の炭素1モル当り、CO₂ 1～10モル、好ましくは1～5
5 モル、より好ましくは1～3モルの割合である。

本発明によりCO₂リフォーミングを行う場合、前記のように、原料
化合物の炭素1モル当りのCO₂を特に3モル以下に保持しても、炭素
析出を抑制して、工業的に有利に合成ガスを製造することができる。

前記CO₂リフォーミング反応は、固定床方式、流動床方式、懸濁床
10 方式、移動床方式等の各種の触媒方式で実施されるが、好ましくは固定
床方式で実施される。

前記のCO₂リフォーミングにより、水素と一酸化炭素とを含む合成
ガスが得られる。メタンを原料とした場合の合成ガスの組成を示すと、
H₂：10～30 vol %、CO：35～45 vol %、未反応CO₂：
15 5～40 vol %、未反応CH₄：0～30 vol %、H₂O：5～20
vol %である。

本発明の第2工程においては、前記のようにして得られた合成ガスを
原料とし、その合成ガスから一酸化炭素（CO）を濃縮する。この場合
のCOの濃縮は、CO濃縮法として慣用されている深冷分離法や、銅塩
20 水溶液を吸収液とする吸収法等の方法により実施することができる。

実施例

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

触媒調製例 1

空気中に於いて 650°C にて 1.5 h (時間) 焼成した酸化アルミニウムを 0.27~0.75 mm に整粒後、含浸法 (incipient-wetness 法) で Ru を担持し、更に空気中に於いて 1000°C で焼成することにより Ru 担持 Al_2O_3 触媒 (Ru は Al_2O_3 1 g に
5 対して 3.0×10^{-4} g 担持されており、mol 換算の担持量は 0.03 mol %) を得た。この含浸体は焼成 Al_2O_3 にルテニウム (III)
10 クロライド水溶液を極めて少量ずつ滴下、滴下毎に混振することにより得られる。滴下したルテニウム (III) クロライド水溶液中の Ru 濃度は、0.05 wt % である。この含浸体を空気中に於いて 120°C にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 1000°C にて 1.5 h 焼成し、Ru 担持 Al_2O_3 触媒 (表面積 $18.6 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。 Al_2O_3 の Al^{3+} の電気陰性度 X_i は 11.3 である。
15

触媒調製例 2

空気中に於いて 600°C にて 2 h 焼成した酸化ジルコニウムを 0.27~0.75 mm に整粒後、含浸法で Rh を担持し、更に空気中に於いて 970°C で焼成することにより Rh 担持 ZrO_2 触媒 (Rh は ZrO_2
20 1 g に対して 8.4×10^{-6} g 担持されており、mol 換算の担持量は 0.001 mol %) を得た。この含浸体は焼成 ZrO_2 にロジウム (III) アセテート水溶液を極めて少量ずつ滴下、滴下毎に混振することにより得られる。滴下したロジウム (III) アセテート水溶液中の Rh 濃度

は、0.0065 wt %である。この含浸体を空气中に於いて120℃にて2.5 h 乾燥、同雰囲気中970℃にて2 h 焼成し、Rh 担持 ZrO₂ 触媒（表面積8.6 m²/g）とした。ZrO₂のZr⁴⁺の電気陰性度X_iは12.0である。

5 触媒調製例 3

空气中に於いて600℃にて2 h 焼成した酸化マグネシウム（マグネシア）を0.27～0.75 mmに整粒後、含浸法でRh を担持し、更に空气中に於いて1100℃で焼成することによりRh 担持MgO 触媒（Rh はMgO 1 g に対して 2.6×10^{-3} g 担持されており、mol 10 1 換算の担持量は0.1 mol %）を得た。この含浸体は焼成MgO にロジウム（III）アセテート水溶液を極めて少量ずつ滴下、滴下毎に混振することにより得られる。滴下したロジウム（III）アセテート水溶液中のRh 濃度は、1.7 wt %である。この含浸体を空气中に於いて120℃にて2.5 h 乾燥、同雰囲気中1100℃にて2 h 焼成し、Rh 15 担持MgO 触媒（表面積0.6 m²/g）とした。MgOのMg²⁺の電気陰性度X_iは6.6である。

触媒調製例 4

空气中に於いて1100℃にて3 h 焼成した1/8 インチペレット状の酸化マグネシウムに、含浸法でRh を担持し、更に空气中に於いて4 20 00℃で焼成することによりRh 担持MgO 触媒（Rh はMgO 1 g に対して 1.5×10^{-3} g 担持されており、mol 換算の担持量は0.06 mol %）を得た。この含浸体は、焼成MgO ペレットをRh 濃度1.0 wt %のロジウム（III）アセテート水溶液中に約3時間浸した

後、空気中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中400℃にて3h焼成し、Rh担持MgO触媒（表面積0.7m²/g）とした。

MgOのMg²⁺の電気陰性度X_iは6.6である。

触媒調製例5

- 5 空気中に於いて1100℃にて3h焼成した1/8インチペレット状の酸化マグネシウムに、含浸法でRhを担持し、更に空気中に於いて1000℃で焼成することによりRh担持MgO触媒（RhはMgO 1gに対して 2.6×10^{-5} g担持されており、mol換算の担持量は0.001mol%）を得た。この含浸体は、焼成MgOペレットをRh濃度0.017wt%のロジウム(III)アセチルアセトナト錯塩のアセトン溶液中に約3時間浸した後、空気中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中1000℃にて3h焼成し、Rh担持MgO触媒（表面積0.6m²/g）とした。MgOのMg²⁺の電気陰性度X_iは6.6である。

15 触媒調製例6

- 空気中に於いて1100℃にて3h焼成した1/8インチペレット状の5mol%酸化カルシウムを含む酸化マグネシウムに、含浸法でRhを担持し、更に空気中に於いて950℃で焼成することによりRh担持CaO/MgO触媒（RhはCaO/MgO 1gに対して 7.5×10^{-4} g担持されており、mol換算の担持量は0.03mol%）を得た。この含浸体は、焼成CaO/MgOペレットをRh濃度0.5wt%のロジウム(III)アセテート水溶液中に約3時間浸した後、空気中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中950℃にて3h焼成

し、Rh担持CaO/MgO触媒（表面積 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ ）とした。担体の平均の金属イオン電気陰性度 X_i は6.5である。

触媒調製例7

5 空気中に於いて 1100°C にて3h焼成した $1/8$ インチペレット状の $10\text{ mol}\%$ 酸化ランタンを含む酸化マグネシウムに、含浸法でRhを担持し、更に空気中に於いて 950°C で焼成することによりRh担持 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 触媒（Rhは $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 1gに対して $9.0 \times 10^{-5}\text{ g}$ 担持されており、 mol 換算の担持量は $0.006\text{ mol}\%$ ）を得た。この含浸体は、焼成 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ペレットをRh濃度0.1wt%のロジウム（III）アセチルアセトナト錯体のアセトン溶液中に約3時間浸した後、空気中に於いて 120°C にて2.5h乾燥、同雰囲気中 950°C にて3h焼成し、Rh担持 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 触媒（表面積 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ ）とした。担体の平均の金属イオン電気陰性度 X_i は6.7である。

15 触媒調製例8

空気中に於いて 1000°C にて1.5h焼成した酸化マグネシウムを $0.27\sim 0.75\text{ mm}$ に整粒後、含浸法でRhを担持し、更に空気中に於いて 950°C で焼成することによりRh担持MgO触媒（RhはMgO 1gに対して $2.6 \times 10^{-4}\text{ g}$ 担持されており、 mol 換算の担持量は $0.01\text{ mol}\%$ ）を得た。Rh含浸体は、焼成MgOにロジウム（III）アセテート水溶液を極めて少量ずつ滴下し、かつ滴下毎に混振することにより得られる。この場合に用いたロジウム（III）アセテート水溶液は $0.17\text{ wt}\%$ のRhを含む水溶液である。このRh含浸

体を空气中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中950℃にて1.5h焼成し、Ru担持MgO触媒（表面積5.8m²/g）とした。

触媒調製例9

- 5 空气中に於いて920℃にて2h焼成した酸化マグネシウムを0.27～0.75mmに整粒後、含浸法でRuを担持し、更に空气中に於いて920℃で焼成することによりRu担持MgO触媒（RuはMgO 1gに対して 1.5×10^{-3} g担持されており、mol換算の担持量は0.06mol%）を得た。このRu含浸体は、焼成MgOにルテニウム（III）クロライド水和物水溶液を極めて少量ずつ滴下し、かつ滴下
- 10 毎に混振することにより得られる。この場合のルテニウム（III）クロライド水溶液はRuを1.0wt%含む水溶液である。この含浸体を空气中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中920℃にて2h焼成し、Ru担持MgO触媒（表面積9.6m²/g）とした。

15 触媒調製例10

- 空气中に於いて300℃にて3h焼成した酸化マグネシウムを0.27～0.75mmに整粒後、含浸法でIrを担持し、更に空气中に於いて600℃で焼成することによりIr担持MgO触媒（IrはMgO 1gに対して 4.8×10^{-3} g担持されており、mol換算の担持量は
- 20 0.10mol%）を得た。このIr含浸体は、焼成MgOにイリジウム（IV）クロライド水溶液を極めて少量ずつ滴下し、かつ滴下毎に混振することにより得られる。この場合のイリジウム（IV）クロライド水溶液はIrを3.2wt%含む水溶液である。この含浸体を空气中に於い

て120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中600℃にて3h焼成し、Ir担持MgO触媒（表面積24.8m²/g）とした。

触媒調製例11

空气中に於いて500℃にて3h焼成した酸化マグネシウムを0.2
5 7～0.75mmに整粒後、含浸法でPtを担持し、更に空气中に於いて750℃で焼成することによりPt担持MgO触媒（PtはMgO
1gに対して 4.8×10^{-3} g担持されており、mol換算の担持量は
0.10mol%）を得た。含浸体は焼成MgOに塩化白金酸（[H₂
PtCl₆]）水溶液を極めて少量ずつ滴下、滴下毎に混振すること
10 より得られる。滴下した塩化白金酸水溶液中のPt濃度は3.2wt%
である。この含浸体を空气中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰
囲気中750℃にて3h焼成し、Pt担持MgO触媒（表面積18.4
m²/g）とした。

触媒調製例12

15 空气中に於いて300℃にて3h焼成した酸化マグネシウムを1.0
～2.5mmに整粒後、含浸法でRhを担持し、更に空气中に於いて9
50℃で焼成することによりRh担持MgO触媒（RhはMgO 1g
に対して 1.0×10^{-3} g担持されており、mol換算の担持量は0.
04mol%）を得た。この含浸体は焼成MgOにロジウム（III）ア
20 セテート水溶液を極めて少量ずつ滴下、滴下毎に混振することにより得
られる。滴下したロジウム（III）アセテート水溶液中のRhは0.6
8wt%である。この含浸体を空气中に於いて120℃にて2.5h乾
燥、同雰囲気中950℃にて3h焼成し、Rh担持MgO触媒（表面積

6. $0 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。

触媒調製例 13

空气中に於いて 930°C にて 3 h 焼成した酸化マグネシウムを 0.27 ~ 0.75 mm に整粒後、含浸法で Ru を担持し、更に空气中に於いて 970°C で焼成することにより Ru 担持 MgO 触媒 (Ru は MgO 1 g に対して $7.5 \times 10^{-4} \text{ g}$ 担持されており、mol 換算の担持量は 0.03 mol %) を得た。この含浸体は焼成 MgO にルテニウム (II) クロライド水溶液を極めて少量ずつ滴下、滴下毎に混振することにより得られる。滴下したルテニウム (III) クロライド水溶液中の Ru は 0.50 wt % である。この含浸体を空气中に於いて 120°C にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 970°C にて 3 h 焼成し、Ru 担持 MgO 触媒 (表面積 $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。

触媒調製例 14

空气中に於いて 350°C にて 3 h 焼成した酸化マグネシウムを 0.27 ~ 0.75 mm に整粒後、含浸法で Rh を担持し、更に空气中に於いて 1050°C で焼成することにより Rh 担持 MgO 触媒 (Rh は Mg 1 g に対して $2.0 \times 10^{-3} \text{ g}$ 担持されており、mol 換算の担持量は 0.08 mol %) を得た。この含浸体は焼成 MgO にロジウム (III) アセテート水溶液を極めて少量ずつ滴下、滴下毎に混振することにより得られる。滴下したロジウム (III) アセテート水溶液中の Rh は 1.3 wt % である。この含浸体を空气中に於いて 120°C にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 1050°C にて 3 h 焼成し、Rh 担持 MgO 触媒 (表面積 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。

触媒調製例 15

空气中に於いて950℃にて3h焼成した酸化マグネシウムを0.27~0.75mmに整粒後、含浸法でRuを担持し、更に空气中に於いて950℃で焼成することによりRu担持MgO触媒（RuはMgO 1gに対して 2.5×10^{-4} g担持されており、mol換算の担持量は0.01mol%）を得た。Ru含浸体は、焼成MgOにルテニウム（III）クロライドハイドレート水溶液を極めて少量ずつ滴下し、かつ滴下毎に混振することにより得られる。この場合のルテニウム（III）クロライドハイドレート水溶液はRuを0.17wt%含む水溶液である。この含浸体を空气中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中950℃にて3h焼成し、Ru担持MgO触媒（表面積 $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ）とした。この場合、Ruは酸化ルテニウムとして担持されていた。

触媒調製例 16

空气中に於いて300℃にて3h焼成した酸化マグネシウムを0.27~0.75mmに整粒後、含浸法でRhを担持し、更に空气中に於いて1050℃で焼成することによりRh担持MgO触媒（RhはMgO 1gに対して 2.3×10^{-3} g担持されており、mol換算の担持量は0.09mol%）を得た。このRh含浸体は、焼成MgOにロジウム（III）アセテート水溶液を極めて少量ずつ滴下し、かつ滴下毎に混振することにより得られる。この場合のロジウム（III）アセテート水溶液はRuを1.5wt%含む水溶液である。この含浸体を空气中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中1050℃にて3h焼成し、Rh担持MgO触媒（表面積 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ）とした。この場合、Rh

は酸化ロジウムとして担持されていた。

触媒調製例 17

空气中に於いて1000℃にて3h焼成した酸化マグネシウムを0.27～0.75mmに整粒後、含浸法でRhを担持し、更に空气中に於いて950℃で焼成することによりRh担持MgO触媒（RhはMgO 1gに対して 1.5×10^{-4} g担持されており、mol換算の担持量は0.006mol%）を得た。Rh含浸体は、焼成MgOにロジウム(III)アセテート水溶液を極めて少量ずつ滴下し、かつ滴下毎に混振することにより得られる。この場合に用いたロジウム(III)アセテート水溶液は0.1wt%のRhを含む水溶液である。このRh含浸体を空气中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中950℃にて3h焼成し、Rh担持MgO触媒(表面積 $5.6 \text{ m}^2/\text{g}$)とした。

触媒調製例 18

空气中に於いて500℃にて3h焼成した酸化マグネシウムを0.27～0.75mmに整粒後、含浸法でRhとPtを担持し、更に空气中に於いて1050℃で焼成することによりRhとPt担持MgO触媒（RhとPtの担持量はMgO 1gに対してそれぞれ 1.8×10^{-3} g、 4.8×10^{-4} g担持されており、mol換算の担持量はそれぞれ0.07mol%と0.01mol%）を得た。このRhとPt含浸体は、焼成MgOにロジウム(III)アセテートと塩化白金酸（ $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$ ）の水溶液を極めて少量ずつ滴下し、かつ滴下毎に混振することにより得られる。この場合、滴下した混合水溶液はRhとPtをそれぞれ1.2wt%と0.32wt%含む水溶液である。この含浸体を

空気中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中1050℃にて3h焼成し、RhとPt担持MgO触媒(表面積1.4m²/g)とした。

比較触媒調製例1

空気中に於いて370℃にて3h焼成した酸化マグネシウムを0.27~0.75mmに整粒後、含浸法でRhを担持し、更に空気中に於いて370℃で焼成することによりRh担持MgO触媒(RhはMg1gに対して 2.6×10^{-3} g担持されており、mol換算の担持量は0.10mol%)を得た。この含浸体は焼成MgOにロジウム(III)アセテート水溶液を極めて少量ずつ滴下、滴下毎に混振することにより得られる。滴下したロジウム(III)アセテート水溶液中のRh濃度は1.7wt%である。この含浸体を空気中に於いて120℃にて2.5h乾燥、同雰囲気中370℃にて3h焼成し、Rh担持MgO触媒(表面積98m²/g)とした。

反応例1

15 触媒調製例1で調製した触媒5ccを、反応器に充填し、メタンのCO₂リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予めH₂気流中900℃で1h還元処理を行って酸化Rhを金属Rhにした後、CH₄:CO₂モル比=1:1の原料ガスを圧力20kg/cm²G、温度850℃、メタン基準のGHSV=4000hr⁻¹の条件で処理した。反応開始から5h経過後のCH₄の転化率は、55% (実験条件下でのCH₄の平衡転化率=55%)であり、また、反応開始から100h経過後のCH₄の転化率は、54%であった。ここで、CH₄の転化率は、次式で定義される。

$$\text{CH}_4\text{転化率 (\%)} = (A - B) / A \times 100$$

A : 原料中の CH_4 モル数

B : 生成物中の CH_4 モル数

反応例 2

- 5 触媒調製例 2 で調製した触媒 5 c c を、反応器に充填し、メタンの CO_2 リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 900°C で 1 h 還元処理を行った後、 CH_4 : CO_2 モル比 = 1 : 1 の原料ガスを圧力 $10 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、温度 870°C 、メタン基準の $\text{GHSV} = 2000 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 の転化率は、71% (実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 71%) であり、また、反応開始から 50 h 経過後の CH_4 の転化率は、71%であった。

反応例 3

- 15 触媒調製例 3 で調製した触媒 5 c c を、反応器に充填し、メタンのリフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 900°C で 1 h 還元処理を行った後、 CH_4 : CO_2 : H_2O モル比 = 1 : 0.5 : 1.0 の原料ガスを圧力 $20 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、温度 850°C 、メタン基準の $\text{GHSV} = 4000 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 の転化率は、61.5% (実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 62%) であり、また、反応開始から 400 h 経過後の CH_4 の転化率は、61.0%であった。

反応例 4

触媒調製例 4 で調製した触媒 20 c c を、反応器に充填し、メタンの

リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 900°C で1 h還元処理を行って酸化Rhを金属Rhにした後、 $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ モル比 $=1:0.5:1.0$ の原料ガスを圧力 $20\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、温度 850°C 、メタン基準の $\text{GHSV}=3500\text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から5 h経過後の CH_4 の転化率は、 61.0% （実験条件下での CH_4 の平衡転化率 $=62\%$ ）であり、また、反応開始から280 h経過後の CH_4 の転化率は、 61.0% であった。

反応例 5

触媒調製例5で調製した触媒 20 cc を、反応器に充填し、メタンの H_2O リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 900°C で1 h還元処理を行った後、 $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ モル比 $=1:2$ の原料ガスを圧力 $20\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、温度 850°C 、メタン基準の $\text{GHSV}=2000\text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から5 h経過後の CH_4 の転化率は、 72.0% （実験条件下での CH_4 の平衡転化率 $=71\%$ ）であり、生成ガス中の H_2/CO モル比は 4.6 であった。また、反応開始から280 h経過後の CH_4 の転化率は、 71.8% であった。

反応例 6

触媒調製例6で調製した触媒 20 cc を、反応器に充填し、メタンの H_2O リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 900°C で1 h還元処理を行った後、 $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ モル比 $=1:1$ の原料ガスを圧力 $20\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、温度 850°C

℃、メタン基準の $GHSV = 5500 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 の転化率は、52.2% (実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 52.3%) であり、生成ガス中の H_2/CO モル比は 3.8 であった。また、反応開始から 250 h 経過後の CH_4 の転化率は、52.0% であった。

反応例 7

触媒調製例 7 で調製した触媒 20 cc を、反応器に充填し、メタンの CO_2 リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 920℃ で 1 h 還元処理を行った後、 $CH_4 : CO_2$ モル比 = 1 : 1 の原料ガスを圧力 20 kg/cm²G, 温度 850℃、メタン基準の $GHSV = 4000 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 の転化率は、54.0% (実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 55%) であり、また、反応開始から 380 h 経過後の CH_4 の転化率は、53.5% であった。

15 反応例 8

触媒調製例 8 で調製した触媒 5 cc を、反応器に充填し、メタンの CO_2 リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 900℃ で 1 h 還元処理を行って酸化 Rh を金属 Rh にした後、 $CH_4 : CO_2$ モル比 = 1 : 1 の原料ガスを圧力 20 kg/cm²G, 温度 850℃、メタン基準の $GHSV = 4000 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 の転化率は、55% (実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 55%) であり、また、反応開始から 320 h 経過後の CH_4 の転化率は、54% であった。

反応例 9

触媒調製例 9 で調製した触媒 5 c c を、反応器に充填し、メタンの C O₂リフォーミング試験を実施した。

- 触媒は、予め H₂ 気流中 900 °C で 1 h 還元処理を行った後、C H₄ : C O₂ モル比 = 1 : 1 の原料ガスを圧力 10 k g / c m² G , 温度 870 °C、メタン基準の G H S V = 6000 h r⁻¹ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の C H₄ の転化率は、71 % (実験条件下での C H₄ の平衡転化率 = 71 %) であり、また、反応開始から 520 h 経過後の C H₄ の転化率は、71 % であった。

10 反応例 10

触媒調製例 10 で調製した触媒 5 c c を、反応器に充填し、メタンの C O₂リフォーミング試験を実施した。

- 触媒は、予め H₂ 気流中 900 °C で 1 h 還元処理を行った後、C H₄ : C O₂ モル比 = 1 : 1 の原料ガスを圧力 5 k g / c m² G , 温度 830 °C、メタン基準の G H S V = 2500 h r⁻¹ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の C H₄ の転化率は、73 % (実験条件下での C H₄ の平衡転化率 = 73 %) であり、また、反応開始から 100 h 経過後の C H₄ の転化率は、71 % であった。

反応例 11

- 20 触媒調製例 11 で調製した触媒 5 c c を、反応器に充填し、メタンのリフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H₂ 気流中 900 °C で 1 h 還元処理を行った後、C H₄ : C O₂ : H₂O モル比 = 1 : 0.5 : 0.5 の原料ガスを圧力 10 k g /

cm^2G 、温度 880°C 、メタン基準の $\text{GHSV} = 3000 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 の転化率は、70%（実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 70%）であり、また、反応開始から 120 h 経過後の CH_4 の転化率は、67%であった。

5 反応例 12

反応例 8 において、 CO_2 の代りにスチームを用いた以外は同様にして実験を行った。この場合、反応開始から 5 h 経過後の CH_4 転化率は 52%であり、320 h 経過後の CH_4 転化率は 51%であった。

反応例 13

- 10 触媒調製例 12 で調製した触媒 5 cc を反応器に充填し、メタンの部分酸化試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 850°C で 1 h 還元処理を行った後、 CH_4 : O_2 モル比 = 1 : 0.5 の原料ガスを圧力 $20 \text{ Kg} / \text{cm}^2\text{G}$ 、温度 800°C 、メタン基準の $\text{GHSV} = 5000 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応

15 開始から 5 h 経過後の CH_4 転化率は 55%（実験条件下の CH_4 の平衡転化率 = 56%）であり、また反応開始から 200 h 経過後の CH_4 の転化率は、53%であった。

反応例 14

- 触媒調製例 13 で調製した触媒 5 cc を反応器に充填し、メタンの部
- 20 分酸化試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 800°C で 1 h 還元処理を行った後、 CH_4 : O_2 モル比 = 1 : 0.5 の原料ガスを圧力 $15 \text{ Kg} / \text{cm}^2\text{G}$ 、温度 750°C 、メタン基準の $\text{GHSV} = 4000 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応

開始から 5 h 経過後の CH_4 転化率は 52% (実験条件下の CH_4 の平衡転化率 = 52%) であり、また反応開始から 150 h 経過後の CH_4 の転化率は、50%であった。

反応例 15

- 5 触媒調製例 14 で調製した触媒 5 cc を反応器に充填し、メタンの部分酸化試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 1100°C で 1 h 還元処理を行った後、 CH_4 : O_2 : H_2O モル比 = 1 : 0.5 : 0.5 の原料ガスを圧力 20 $\text{Kg} / \text{cm}^2 \text{G}$ 、温度 1000°C、メタン基準の $\text{GHSV} = 5000 \text{ h}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 転化率は 93% (実験条件下の CH_4 の平衡転化率 = 94%) であり、また反応開始から 100 h 経過後の CH_4 の転化率は、93%であった。

反応例 16

- 2つの連結した反応器を用いてオートサーマルリフォーミング試験を行った。第1反応器では、 CH_4 : O_2 モル比 = 1 : 0.25 の原料ガスを第2反応器の触媒基準の $\text{GHSV} = 6000 \text{ h}^{-1}$ で供給し、圧力 25 $\text{kg} / \text{cm}^2 \text{G}$ 、温度 950°C で燃焼反応を行った。第2反応器では触媒調製例 17 で調製した触媒 5 cc の存在下、第1反応器出口ガスに、酸素及び二酸化炭素を加え (第1反応器の原料 CH_4 にたいして : CH_4 : O_2 : CO_2 モル比 = 1 : 0.25 : 0.5) た混合物のリフォーミング反応を行った。触媒は、予め H_2 気流中 950°C で 1 h で還元処理を行った。反応条件は、圧力 25 $\text{Kg} / \text{cm}^2 \text{G}$ 、温度 850°C とした。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 転化率 71.8%、生成ガス中の H_2 、C

Oの組成は、それぞれ、33.8mol%、30.0mol%であった。
また反応開始から200h経過後のCH₄の転化率は71.6%であった。

反応例 17

- 5 2つの連結した反応器を用いてオートサーマルリフォーミング試験を行った。第1反応器では、CH₄:O₂モル比=1:0.5の原料ガスを第2反応器の触媒基準のGHSV=5000h⁻¹で供給し、圧力25kg/cm²G、温度1050℃で燃焼反応を行った。第2反応器では触媒調製剤18で調製した触媒5ccの存在下、第1反応器出口ガスに、
10 二酸化炭素を加え（第1反応器の原料CH₄にたいして：CH₄:CO₂モル比=1:0.5）た混合物のリフォーミング反応を行った。触媒は、予めH₂気流中850℃で1HRで還元処理を行った。反応条件は、圧力20kg/cm²G、温度700℃とした。反応開始から5h経過後のCH₄転化率46.7%、生成ガス中のH₂、COの組成は、それぞれ、
15 19.6mol%、16.1mol%であった。また反応開始から150h経過後のCH₄の転化率は46.5%であった。

比較反応例 1

比較触媒調製例1で調製した触媒5ccを用いた以外は反応例1と同様にしてメタンのCO₂リフォーミング試験を実施した。

- 20 この場合の反応開始から5h経過後のCH₄転化率は40%、また反応開始から15h経過後のCH₄の転化率は8%であった。

比較反応例 2

反応例6において、触媒として比較触媒調製例1で調製した触媒を用

いた以外は同様にしてメタンの H_2O リフォーミング実験を行った。この場合、反応開始から5 h 経過後の CH_4 転化率は45%であり、20 h 経過後の CH_4 転化率は10%であった。

比較反応例 3

- 5 反応例 13 において、触媒として、比較触媒調製例 1 で得た触媒を用いた以外は同様にして反応実験を行った。この場合、反応開始から5 h 経過後の CH_4 転化率は13%であり、また、反応開始から40 h 経過後の CH_4 転化率は9%であった。

反応例 18

- 10 触媒調製例 17 で調製した触媒 5 c c を、反応器に充填し、メタンの CO_2 リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 900℃で1 h 還元処理を行って酸化Rhを金属Rhにした後、 $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ モル比=1:3の原料ガスを圧力25 kg/cm²G、温度850℃、メタン基準の $\text{GHSV}=6000\text{ h}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から5 h 経過後の CH_4 の転化率は、86.1%（実験条件下での CH_4 の平衡転化率=86.1%）であり、生成ガス中の CO/H_2 モル比は2.2であった。また、反応開始から280 h 経過後の CH_4 の転化率は、85.7%であった。

反応例 19

- 20 触媒調製例 7 で調製した触媒 5 c c を、反応器に充填し、メタンの CO_2 リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 900℃で1 h 還元処理を行った後、 $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ モル比=1:5の原料ガスを圧力20 kg/cm²G、温度830

℃、メタン基準の $GHSV = 5500 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 の転化率は、95.7%（実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 95.8%）であり、生成ガス中の CO/H_2 モル比は 3.2 であった。また、反応開始から 400 h 経過後の CH_4 の転化率は、95.4% であった。

反応例 20

触媒調製例 9 で調製した触媒 5 cc を、反応器に充填し、メタンの CO_2 リフォーミング試験を実施した。

触媒は、予め H_2 気流中 900℃ で 1 h 還元処理を行った後、 $CH_4 : CO_2$ モル比 = 1 : 1 の原料ガスを圧力 20 kg/cm²G、温度 800℃、メタン基準の $GHSV = 4000 \text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH_4 の転化率は、45.5%（実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 45.5%）であり、生成ガス中の CO/H_2 モル比は 1.6 であった。また、反応開始から 150 h 経過後の CH_4 の転化率は、45.2% であった。

比較反応例 4

比較触媒調製例 1 で調製した触媒 5 cc を用いた以外は反応例 20 と同様にしてメタンの CO_2 リフォーミング試験を実施した。

この場合の反応開始から 5 h 経過後の CH_4 転化率は 42.0%（実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 45.5%）であり、生成ガス中の CO/H_2 モル比は 1.7 であった。また反応開始から 15 h 経過後の CH_4 の転化率は、5.0% であった。

CO の濃縮例 1

反応例 18 で得た CO/H_2 モル比が 2.2 の合成ガスは、これを塩酸酸性 CuCl 溶液を吸収液とする吸収法により濃縮することにより、 CO 濃度 96% の濃縮 CO を得ることができた。

本発明による触媒は、炭素析出活性の著しく抑制されたものであるが、
5 含炭素有機化合物の合成ガス化に必要な活性はこれを保持する。従って、
本発明の触媒を用いることにより、長時間にわたって、炭素の析出を抑制し、合成ガスを連続的に収率よく製造することができる。

しかも、本発明触媒を用いるときには、加圧条件下においても炭素析出を効果的に抑制し得ることから、合成ガスの製造装置は小型のもので
10 済み、装置コストの低減化が達成される。

本発明の一酸化炭素の製造方法においては、その合成ガス製造工程において前記した特別の触媒を用いる。この触媒は、炭素析出活性の著しく抑制されたものであるが、含炭素有機化合物の合成ガス化に必要な活性はこれを保持する。従って、本発明の合成ガス製造工程では、長時間
15 にわたって、炭素の析出を抑制し、合成ガスを連続的に収率よく製造することができる。

しかも、前記触媒を用いるときには、加圧条件下において、 CO_2 の使用割合が小さい条件下でも炭素析出を効果的に抑制し得ることから、合成ガスの製造装置は小型のもので済み、装置コストの低減化が達成さ
20 れる。

さらに、前記の合成ガス製造工程から得られる合成ガス中には、 CO_2 の含有割合が小さいため、 CO の濃縮も効率よく行うことができ、またその装置も小型のものですむという利点がある。

請求の範囲

(1) 金属酸化物からなる担体にロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の触媒金属を担持
5 させた触媒であって、該触媒の比表面積が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、かつ該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が 13.0 以下であり、該触媒金属の担持量が金属換算量で担体金属酸化物に対して 0.0005 ~ 0.1 モル%であることを特徴とする合成ガス製造用触媒。

(2) 該触媒金属がロジウム及び／又はルテニウムである請求の範囲
10 (1) の触媒。

(3) 該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が 4 ~ 12 である請求の範囲 (1) 又は (2) の触媒。

(4) 該触媒の比表面積が $0.01 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求の範囲
(1) ~ (3) のいずれかの触媒。

15 (5) 該担体金属酸化物が酸化マグネシウムである請求の範囲 (1) ~ (4) のいずれかの触媒。

(6) 含炭素有機化合物を触媒の存在下において、加圧条件下で二酸化炭素と高温で反応させて合成ガスを製造する工程と、得られた合成ガス中の一酸化炭素を濃縮する工程からなる一酸化炭素の製造方法において、前記合成ガス製造用触媒として、金属酸化物からなる担体にロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム及び白金の中から選ばれる少なくとも1種の触媒金属を担持させた触媒であって、該触媒の比表面積
20 が $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下で、かつ該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰

性度が13.0以下であり、該触媒金属の担持量が金属換算量で担体金属酸化物に対して0.0005～0.1モル%である触媒を用いることを特徴とする一酸化炭素の製造方法。

(7) 該触媒金属がロジウム及び／又はルテニウムである請求の範囲
5 (6)の方法。

(8) 該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が4～12である請求の範囲(6)又は(7)の方法。

(9) 該触媒の比表面積が0.01～10m²/gである請求の範囲
(6)～(8)のいずれかの方法。

10 (10) 該担体金属酸化物が酸化マグネシウムである請求の範囲(6)～(9)のいずれかの方法。

(11) 原料含炭素有機化合物がメタンである請求項の範囲(6)～(10)のいずれかの方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01686

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C01B3/40, B01J23/46, 23/58, 23/42, 35/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C01B3/40, B01J23/46, 23/58, 23/42, 35/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 60-202740, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), October 14, 1985 (14. 10. 85), Claims ; page 2, lower left column, lines 6 to 19 (Family: none)	1-11
A	JP, 4-331704, A (Ube Industries, Ltd.), November 19, 1992 (19. 11. 92), Claims & US, 5137863, A	1-11
A	JP, 2-307802, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), December 21, 1990 (21. 12. 90), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 2-227141, A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), September 10, 1990 (10. 09. 90), Claims (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
July 7, 1998 (07. 07. 98)Date of mailing of the international search report
July 28, 1998 (28. 07. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01686

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 58-49602, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), March 23, 1983 (23. 03. 83), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 9-131533, A (Sekiyu Shigen Kaihatsu K.K.), May 20, 1997 (20. 05. 97), Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C01B3/40, B01J23/46, 23/58, 23/42, 35/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C01B3/40, B01J23/46, 23/58, 23/42, 35/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 60-202740, A (三菱重工業株式会社) 14. 10月. 1985 (14. 10. 85) 特許請求の範囲, 第2頁, 左下欄, 第6-19行 (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 4-331704, A (宇部興産株式会社) 19. 11月. 1992 (19. 11. 92) 特許請求の範囲&US, 5137863, A	1-11
A	J P, 2-307802, A (三菱重工業株式会社) 21. 12月. 1990 (21. 12. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 98

国際調査報告の発送日

28.07.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 仁志

4G

9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 2-227141, A (関西熱化学株式会社) 10. 9月. 1990 (10. 09. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 58-49602, A (松下電器産業株式会社) 23. 3 月. 1983 (23. 03. 83) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 9-131533, A (石油資源開発株式会社) 20. 5 月. 1997 (20. 05. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11