



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 WO98/46524 (43) 国際公開日 1998年10月22日 (22.10.98)									
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01687 (22) 国際出願日 1998年4月13日 (13.04.98) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平9/110436</td> <td>1997年4月11日 (11.04.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/126304</td> <td>1997年4月30日 (30.04.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/250062</td> <td>1997年8月29日 (29.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (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] 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)		特願平9/110436	1997年4月11日 (11.04.97)	JP	特願平9/126304	1997年4月30日 (30.04.97)	JP	特願平9/250062	1997年8月29日 (29.08.97)	JP	(74) 代理人 弁理士 池浦敏明, 外(IKEURA, Toshiaki et al.) 〒151-0053 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号 第一西脇ビル113号 Tokyo, (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). 添付公開書類 国際調査報告書
特願平9/110436	1997年4月11日 (11.04.97)	JP									
特願平9/126304	1997年4月30日 (30.04.97)	JP									
特願平9/250062	1997年8月29日 (29.08.97)	JP									
(54)Title: PROCESS FOR PREPARING SYNTHESIS GAS (54)発明の名称 合成ガスの製造方法 (57) Abstract A process for preparing a synthesis gas by reacting a carbon-containing organic compound with CO₂ and/or steam, wherein use is made of a catalyst having carbon precipitation activity regulated to a very low value. 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 m²/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 CO_2 及び／又はスチームと反応させて合成ガスを製造する方法において、炭素析出活性の著しく抑制された触媒を用いる方法が記載されている。この触媒は、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%である触媒を用い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・ビサウ		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

合成ガスの製造方法

技術分野

5 本発明は、合成ガス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。

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
10 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。

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
15 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
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
20 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 - 2 0 8 8 0 1 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 - 2 7 9 0 0 3 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。

5 更に、特開平 9 - 1 6 8 7 4 0 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压下では、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。

10

本発明の目的は以下の通りである。

(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おいて、炭素析出の問題の解決された方法を提供すること。

15

(2) 前記合成ガスの製造方法において、炭素析出活性の抑制された触媒を用いる方法を提供すること。

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。

20

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、含炭素有機化合物を触媒の存在下でスチーム及び／又は二酸化炭素と反応させて合成ガスを製造する方法において、該触媒として、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
5 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合成ガスの製造方法が提供される。

10 本発明で用いる触媒（以下、本発明触媒とも言う）は、特定性状の担体金属酸化物に、ロジウム（R h）、ルテニウム（R u）、イリジウム（I r）、パラジウム（P d）及び白金（P t）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
15 で担持されていてもよい。

本発明触媒は、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。

本発明で用いる炭素析出反応を著しく抑制する触媒は、

20 （i）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
5 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
～1.2である。

10 この金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が1.3を超えると、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。

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

15 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

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
20 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。

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 (1 9 7 4)」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 (1 9 8 5)」に詳述され
5 ている。

前記金属酸化物には、Mg、Ca、Ba、Zn、Al、Zr、La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(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)、酸化亜鉛(ZnO)、アルミナ(Al₂O₃)、
10 ジルコニア(ZrO₂)、酸化ランタン(La₂O₃)等の単一金属酸化物の他、MgO/CaO、MgO/BaO、MgO/ZnO、MgO/Al₂O₃、MgO/ZrO₂、CaO/BaO、CaO/ZnO、CaO/Al₂O₃、CaO/ZrO₂、BaO/ZnO、BaO/Al₂O₃、BaO/ZrO₂、ZnO/Al₂O₃、ZnO/ZrO₂、Al₂O₃/ZrO₂、La₂O₃/MgO、La₂O₃/Al₂O₃、La₂O₃/CaO等
15 の複合金属酸化物が挙げられる。

本発明で用いる比表面積が25 m²/g以下の触媒は、触媒金属の担持前に担体金属酸化物を300～1300℃、好ましくは650～1200℃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600～1300℃、好ましくは650～1200℃で焼成することによっ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、600～1300℃、好ましくは650℃～1200℃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、
5 $0\text{ m}^2/\text{g}$ 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13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
10 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 $0.0005\sim 0.1$ モル%、好ましくは $0.001\sim 0.1$ モル%の範囲に規定する
15 のがよい。

本発明触媒において、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、
20 「BET」法により、温度 15°C 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。

本発明で用い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。

本発明で用いる触媒は、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
5 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（*i n c i p i e n t - w e t n e s s* 法）
10 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
15 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
20 れる。

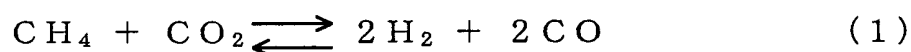
本発明触媒を調製する場合、その担体である金属酸化物は、市販の金
属酸化物や、市販の金属水酸化物を焼成して得られる金属酸化物である
ことができる。この金属酸化物の純度は98重量%以上、好ましくは9

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。

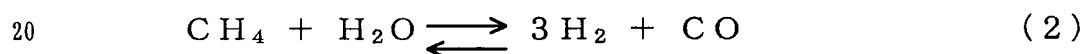
- 5 本発明触媒は、粉末状、顆粒状、球形状、円柱状、円筒状等の各種の形状で用いられ、その形状は使用される触媒床の方式に応じて適宜選定される。

本発明により合成ガスを製造するには、前記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
10 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。

- 15 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500～1200℃、好ましくは600～1000℃であり、その反応圧力は加圧であり、5～40 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CO₂の使用割合を示すと、
原料化合物中の炭素1モル当り、CO₂20～0.5モル、好ましくは
5 10～1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600～1200
℃、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，
10 000～10，000 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。

15 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
20 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。

本発明において、含炭素有機化合物に、スチームとCO₂の混合物を反応させて合成ガスを製造する場合、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、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ モル比で、0.1～10である。

本発明の方法は、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、好ましくは固定床方式で実施される。

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

- 10 空气中に於いて650℃にて1.5h（時間）焼成した酸化アルミニウムを0.27～0.75mmに整粒後、含浸法（incipient-wetness法）でRuを担持し、更に空气中に於いて1000℃で焼成することによりRu担持 Al_2O_3 触媒（Ruは Al_2O_3 1gに対して 3.0×10^{-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 Al_2O_3 にルテニウム（III）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、0.05wt%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1000℃にて1.5h焼成し、Ru担持 Al_2O_3 触媒（表面積18.6 m^2/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
- 20

触媒調製例 2

空气中に於いて 600℃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、更に空气中に於いて 970℃で焼成することにより Rh 担持 ZrO₂ 触媒 (Rh は ZrO₂ 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 ZrO₂ にロジウム (I II) 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 $8.6 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。ZrO₂ の Zr⁴⁺ の電気陰性度 X_i は 12.0 である。

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 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 担持 MgO 触媒 (表面積 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$) 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 400℃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、空气中に於いて 120℃にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 400℃にて 3 h 焼成し、Rh 担持 MgO 触媒 (表面積 $0.7 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。MgO の Mg^{2+} の電気陰性度 X_i は 6.6 である。

触媒調製例 5

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 1000℃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^{-5} 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 MgO ペレットを Rh 濃度 0.017 wt % 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、空气中に於いて 120℃にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 1000℃にて 3 h 焼成し、Rh 担持 MgO 触媒 (表面積 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。MgO の Mg^{2+} の電気陰性度 X_i は 6.6 である。

触媒調製例 6

空气中に於いて 1100°C にて 3 h 焼成した $1/8$ インチペレット状の $5\text{ mol}\%$ 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、更に空气中に於いて 950°C で焼成することにより Rh 担持

5 CaO/MgO 触媒 (Rh は CaO/MgO 1 g に対して 7.5×10^{-4} g 担持されており、mol 換算の担持量は $0.03\text{ mol}\%$) を得た。この含浸体は、焼成 CaO/MgO ペレットを Rh 濃度 $0.5\text{ wt}\%$ のロジウム (III) アセテート水溶液中に約 3 時間浸した後、空气中に於いて 120°C にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 950°C にて 3 h 焼成

10 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

空气中に於いて 1100°C にて 3 h 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

15 を担持し、更に空气中に於いて 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 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 1 g に対して 9.0×10^{-5} 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 $0.1\text{ wt}\%$ 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

20 に約 3 時間浸した後、空气中に於いて 120°C にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 950°C にて 3 h 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。

触媒調製例 8

空気中に於いて 1000°C にて 1.5 h 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 1 g 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

5 10 体を空気中に於いて 120°C にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 950°C にて 1.5 h 焼成し、Rh 担持 MgO 触媒 (表面積 $5.8 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。

触媒調製例 9

空気中に於いて 920°C にて 2 h 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 Ru を担持し、更に空気中に於いて 920°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 $1.5 \times 10^{-3} \text{ g}$ 担持されており、mol 換算の担持量は $0.06 \text{ mol } \%$) 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

15 20 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 $1.0 \text{ wt } \%$ 含む水溶液である。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 920°C にて 2 h 焼成し、Ru 担持 MgO 触媒 (表面積 $9.6 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。

触媒調製例 10

空气中に於いて 300℃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 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 1 g に対して 4.8×10^{-3} g 担持されており、mol 換算の担持量は 0.10 mol %) 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 3.2 wt % 含む水溶液である。この含浸体を空气中に於いて 120℃にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 600℃にて 3 h 焼成し、Ir 担持 MgO 触媒 (表面積 $24.8 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。

触媒調製例 11

空气中に於いて 500℃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 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 1 g に対して 4.8×10^{-3} g 担持されており、mol 換算の担持量は 0.10 mol %) を得た。含浸体は焼成 MgO に塩化白金酸 ($[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$) 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。滴下した塩化白金酸水溶液中の Pt 濃度は 3.2 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 750℃にて 3 h 焼成し、Pt 担持 MgO 触媒 (表面積 $18.4 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。

触媒調製例 1 2

空气中に於いて 300℃にて 3 h 焼成した酸化マグネシウムを 1.0
～ 2.5 mm 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 1 g
5 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.
04 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 0.6
8 wt % である。この含浸体を空气中に於いて 120℃にて 2.5 h 乾
10 燥、同雰囲気中 950℃にて 3 h 焼成し、Rh 担持 MgO 触媒（表面積
6.0 m²/g）とした。

触媒調製例 1 3

空气中に於いて 930℃にて 3 h 焼成した酸化マグネシウムを 0.2
7～0.75 mm に整粒後、含浸法で Ru を担持し、更に空气中に於い
15 て 970℃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 7.5×10^{-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 MgO にルテニウム（II
I）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
20 は 0.50 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 3 h 焼成し、Ru 担持 MgO 触媒
（表面積 5.2 m²/g）とした。

触媒調製例 14

空气中に於いて 350℃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℃で焼成することにより Rh 担持 MgO 触媒 (Rh は Mg

5 1 g に対して 2.0×10^{-3} 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℃にて 2.5 h 乾

10 燥、同雰囲気中 1050℃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 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 950℃で焼成することにより Ru 担持 MgO 触媒 (Ru は MgO

15 1 g に対して 2.5×10^{-4} g 担持されており、mol 換算の担持量は 0.01 mol %) 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 0.17 wt % 含む水溶液である。この含浸体を空气中に於いて 120℃にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 950℃にて 3 h 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。

20

触媒調製例 16

空气中に於いて 300℃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℃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 2.3×10^{-3} g 担持されており、mol 換算の担持量は 0.09 mol %) 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 1.5 wt % 含む水溶液である。この含浸体を空气中に於いて 120℃にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 1050℃にて 3 h 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 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 950℃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^{-4} g 担持されており、mol 換算の担持量は 0.006 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 0.1 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 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 950℃にて 3 h 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 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 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

5 (Rh と Pt の担持量は MgO 1 g 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 0.07 mol % と 0.01 mol %) 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 ($[H_2PtCl_6]$) 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 1.2 wt % と 0.32 wt % 含む水溶液である。この含浸体を空气中に於いて 120℃にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 1050℃にて 3 h 焼成し、Rh と Pt 担持 MgO 触媒 (表面積 $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$) とした。

10

比較触媒調製例 1

15 空气中に於いて 370℃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 370℃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 2.6×10^{-3} g 担持されており、mol 換算の担持量は 0.10 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 370℃にて 3 h 焼成し、Rh 担持 MgO 触媒 (表面積

20

98 m²/g) とした。

反応例 1

触媒調製例 1 で調製した触媒 5 cc 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。

- 5 触媒は、予め H₂ 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、CH₄ : CO₂ モル比 = 1 : 1 の原料ガスを圧力 20 kg / cm² G, 温度 850 °C、メタン基準の GHSV = 4000 h r⁻¹ の条件で処理した。反応開始から 5 h 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
- 10 開始から 100 h 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 CH₄ モル数

B : 生成物中の CH₄ モル数

15 反応例 2

触媒調製例 2 で調製した触媒 5 cc 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、CH₄ : CO₂ モル比 = 1 : 1 の原料ガスを圧力 10 kg / cm² G, 温度 870 °C、メタン基準の GHSV = 2000 h r⁻¹ の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH₄ の転化率は、71 % (実験条件下での CH₄ の平衡転化率 = 71 %) であり、また、反応開始から 50 h 経過後の CH₄ の転化率は、71 % であった。
- 20

反応例 3

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。

10 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、 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 $\text{GHSV} = 3500 \text{ hr}^{-1}$ 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。

20 反応例 5

触媒調製例 5 で調製した触媒 20 c c 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、 CH_4 :

H_2O 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 4.56 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。

10 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 : H_2O 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 $\text{GHSV} = 5500 \text{ hr}^{-1}$ 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
15 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。

20 触媒は、予め H_2 気流中 920°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 $20 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、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、 54.0% （実験条件下での CH_4 の平衡転化率 = 54.0% ）であり、生成ガス中の H_2/CO モル比は 3.8 であった。

H₄の平衡転化率＝55％）であり、また、反応開始から380h経過後のCH₄の転化率は、53.5％であった。

反応例 8

触媒調製例 8 で調製した触媒 5 c c を、反応器に充填し、メタンの C
5 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℃で 1 h 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 20
k g / c m² G，温度 850℃、メタン基準の G H S V＝4000 h r⁻¹
の条件で処理した。反応開始から 5 h 経過後の CH₄の転化率は、55
10 %（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 320 h 経過後の CH₄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。

15 触媒は、予め H₂気流中 900℃で 1 h 還元処理を行った後、CH₄：
CO₂モル比＝1：1の原料ガスを圧力 10 k g / c m² G，温度 870
℃、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 CH₄の転化率は、71％（実験条件下での CH₄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
20 H₄の転化率は、71％であった。

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
CO₂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 $5\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、温度 830°C 、
メタン基準の $\text{GHSV}=2500\text{ hr}^{-1}$ の条件で処理した。反応開始か
5 転化率 $=73\%$ ）であり、また、反応開始から 100 h 経過後の CH_4
の転化率は、 71% であった。

反応例 11

触媒調製例 11 で調製した触媒 5 cc 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。

10 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 $=1:0.5:0.5$ の原料ガスを圧力 $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、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
15 から 120 h 経過後の CH_4 の転化率は、 67% であった。

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。

20 反応例 13

触媒調製例 17 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°C で1 h還元処理を行って酸化Rhを

金属Rhにした後、 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2$ 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 $\text{GHSV} = 6000 \text{ h}^{-1}$
1の条件で処理した。反応開始から5h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
5 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28
0h経過後の CH_4 の転化率は、85.7%であった。

反応例14

触媒調製例7で調製した触媒5cc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。

10 触媒は、予め H_2 気流中900℃で1h還元処理を行った後、 $\text{CH}_4 :$
 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 $\text{GHSV} = 5500 \text{ h}^{-1}$ の条件で処理した。反応開
始から5h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
15 は3.2であった。また、反応開始から400h経過後の CH_4 の転化
率は、95.4%であった。

反応例15

触媒調製例9で調製した触媒5cc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。

20 触媒は、予め H_2 気流中900℃で1h還元処理を行った後、 $\text{CH}_4 :$
 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 $\text{GHSV} = 4000 \text{ h}^{-1}$ の条件で処理した。反応開
始から5h経過後の CH_4 の転化率は、45.5%（実験条件下での CH_4

H_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150h経過後の CH_4 の転化率は、45.2%であった。

比較反応例 1

- 5 比較触媒調製例 1 で調製した触媒 5 c c を用いた以外は反応例 1 と同様にメタンの 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 40%、また反応開始から 15 h 経過後の CH_4 の転化率は 8%であった。

比較反応例 2

- 10 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

- 15 比較触媒調製例 1 で調製した触媒 5 c c を用いた以外は反応例 15 と同様にメタンの 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
20 CH_4 の転化率は、5.0%であった。

本発明で用いる触媒は、炭素析出活性の著しく抑制されたものであるが、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、本発明によれば、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済み、装置コストの低減化が達成される。

5

10

15

20

請求の範囲

(1) 含炭素有機化合物を触媒の存在下でスチーム及び／又は二酸化炭素と反応させて合成ガスを製造する方法において、該触媒として、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合成ガスの製造方法。

(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(1)の方法。

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

(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)のいずれかの方法。

(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)のいずれかの方法。

(6) 該含炭素有機化合物がメタンである請求項の範囲(1)～(5)のいずれかの方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01687

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)	1-6
A	JP, 4-331704, A (Ube Industries, Ltd.), November 19, 1992 (19. 11. 92), Claims & US, 5137863, A	1-6
A	JP, 2-307802, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), December 21, 1990 (21. 12. 90), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 2-227141, A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), September 10, 1990 (10. 09. 90), Claims (Family: none)	1-6

☒ 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/JP98/01687

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)	1-6
A	JP, 9-131533, A (Sekiyu Shigen Kaihatsu K.K.), May 20, 1997 (20. 05. 97), Claims (Family: none)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01687

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)	1-6
A	JP, 9-131533, A (Sekiyu Shigen Kaihatsu K.K.), May 20, 1997 (20. 05. 97), Claims (Family: none)	1-6

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)	1-6
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)	1-6
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)	1-6