

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
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 WO98/46525 (43) 国際公開日 1998年10月22日(22.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01688 (22) 国際出願日 1998年4月13日(13.04.98) (30) 優先権データ 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9/220092 1997年7月31日(31.07.97) JP 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]	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) (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	

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING SYNTHESIS GAS BY AUTOTHERMAL REFORMING

(54) 発明の名称 オートサーマルリフォーミング法による合成ガスの製造方法

(57) Abstract

A process for preparing a synthesis gas by autothermal reforming comprising the steps of partially oxidizing a carbon-containing organic compound to generate a high-temperature mixed gas and reacting the carbon-containing organic compound remaining unreacted in the high-temperature mixed gas with carbon dioxide and/or steam to prepare a synthesis gas, wherein a catalyst having very low carbon precipitation activity is used in the step of preparing a synthesis gas. 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部分酸化して高温の混合ガスを生成させる工程と、その高温の混合ガス中の未反応含炭素有機化合物に炭酸ガス及び／又はスチームを反応させる合成ガス生成工程とからなるオートサーマルリフオーミング法により合成ガスを製造する方法において、該合成ガス生成工程における触媒として、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の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)

A L	アルバニア	F I	フィンランド	L R	リベリア	S K	スロヴァキア
A M	アルメニア	F R	フランス	L S	レソト	S L	シエラ・レオネ
A T	オーストリア	G A	ガボン	L T	リトアニア	S N	セネガル
A U	オーストラリア	G B	英国	L U	ルクセンブルグ	S Z	スワジランド
A Z	アゼルバイジャン	G D	グレナダ	L V	ラトヴィア	T D	チャード
B A	ボズニア・ヘルツェゴビナ	G E	グルジア	M C	モナコ	T G	トーゴ
B B	バルバドス	G H	ガーナ	M D	モルドヴァ	T J	タジキスタン
B E	ベルギー	G M	ガンビア	M G	マダガスカル	T M	トルクメニスタン
B F	ブルガリア・ファソ	G N	ギニア	M K	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T R	トルコ
B G	ブルガリア	G W	ギニア・ビサオ	共和国		T T	トリニダッド・トバゴ
B J	ベナン	G R	ギリシャ	M L	マリ	U A	ウクライナ
B R	ブラジル	H R	クロアチア	M N	モンゴル	U G	ウガンダ
B Y	ベラルーシ	H U	ハンガリー	M R	モーリタニア	U S	米国
C A	カナダ	I D	インドネシア	M W	マラウイ	U Z	ウズベキスタン
C F	中央アフリカ	I E	アイルランド	M X	ミャンマー	V N	ヴィエトナム
C G	コンゴー	I L	イスラエル	N E	ニジェール	Y U	ユゴースラビア
C H	イスス	I S	アイスランド	N L	オランダ	Z W	ジンバブエ
C I	コートジボアール	I T	イタリア	N O	ノールウェー		
C M	カメールーン	J P	日本	N Z	ニュージーランド		
C N	中国	K E	ケニア	P L	ポーランド		
C U	キューバ	K G	キルギスタン	P T	ポルトガル		
C Y	キプロス	K P	北朝鮮	R O	ルーマニア		
C Z	チエツコ	K R	韓国	R U	ロシア		
D E	ドイツ	K Z	カザフスタン	S D	スードン		
D K	デンマーク	L C	セントルシア	S E	スウェーデン		
E E	エストニア	L I	リヒテンシュタイン	S G	シンガポール		
E S	スペイン	L K	スリ・ランカ	S I	スロヴェニア		

明細書

オートサーマルリフォーミング法による合成ガスの製造方法

技術分野

5 本発明は、オートサーマルリフォーミング法による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。

10 このような合成ガスは、含炭素有機化合物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。この合成ガス生成反応は、非常に大きな吸熱反応であるため、所定の反応温度（600～1000°C）に保つためには、多大なエネルギーが必要とされる。この多大なエネルギーは、含炭素有機化合物を部分酸化することによって得ることができる。

15 含炭素有機化合物の部分酸化を含む合成ガスの製造方法は、含炭素有機化合物を部分酸化して未反応の含炭素有機化合物を含む少なくとも600°Cの温度を有する高温の混合ガスを生成させ、この混合ガス中の未反応の含炭素有機化合物に触媒の存在下で炭酸ガス及び／又はスチームを反応させることによって実施される。しかしながら、この方法の場合、高温の混合ガス中に含まれる未反応の含炭素有機化合物に炭酸ガス及び／又はスチームを反応させて合成ガスを生成させる際に、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つた。

本発明の目的は以下の通りである。

(1) 含炭素有機化合物を部分酸化する工程と、得られた高温の混合ガス中に含まれる未反応の含炭素有機化合物に加圧条件下で炭酸ガス及び／又はスチームを反応させる工程からなる合成ガスの製造方法において、炭素析出の問題の解決された方法を提供すること。
5

(2) 高温の混合ガス中の未反応含炭素有機化合物に炭酸ガス及び／又はスチームを反応させる際に、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
10 に理解されるあろう。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成すべく銳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、含炭素有機化合物から合成ガスを製造する方法にお
15 いて、

(i) 該含炭素有機化合物を部分酸化して、未反応の含炭素有機化合物を含む少なくとも 600 °C の温度を有する混合ガスを生成させること、
(ii) 該高温の混合ガス中に含まれる未反応の含炭素有機化合物に触媒の存在下において加圧条件下で炭酸ガス及び／又はスチームを反応させて合成ガスを生成させること、
20

(iii) 該合成ガス生成工程における該触媒として、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 $2\ 5\ m^2/g$ 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 1.3.0 以下であり、該触媒金属の担持量の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、

- 5 を特徴とする合成ガスの製造方法が提供される。

また、本発明によれば、含炭素有機化合物から合成ガスを製造する方法において、

(i) 該含炭素有機化合物と、空気及び／又は酸素と、炭酸ガス及び／又はスチームとからなる混合ガスを用いて触媒を流動化させること、

- 10 (ii) 該触媒を流動化させている該混合ガス中の含炭素有機化合物を部分酸化して、未反応の含炭素有機化合物を含む少なくとも 600°C の温度を有する混合ガスを生成させるとともに、該未反応の含炭素有機化合物に加圧条件下で炭酸ガス及び／又はスチームを反応させて合成ガスを生成させること、

- 15 (iii) 該合成ガス生成工程における該触媒として、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 $2\ 5\ m^2/g$ 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 1.3.0 以下であり、該触媒金属の担持量の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、
20 を特徴とする合成ガスの製造方法が提供される。

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。

10 本発明で用い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
15 ~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、单一金属酸化物の他、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、13以下、好ましくは12以下、より好ましくは10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4~13、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。

$$5 \quad X_i = (1 + 2i) X_o$$

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

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 10 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 Pauling の電気陰性度を用いる。

Pauling の電気陰性度は、「藤代亮一訳、ムーア物理化学（下） 15 （第4版）、東京化学同人、P707（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、P145（1985）」に詳述されている。

20 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)、

ジルコニア (ZrO_2) 、酸化ランタン (La_2O_3) 等の单一金属酸化物の他、 MgO/CaO 、 MgO/BaO 、 MgO/ZnO 、 MgO/Al_2O_3 、 MgO/ZrO_2 、 CaO/BaO 、 CaO/ZnO 、 CaO/Al_2O_3 、 CaO/ZrO_2 、 BaO/ZnO 、 BaO/Al_2O_3 、
5 BaO/ZrO_2 、 ZnO/Al_2O_3 、 ZnO/ZrO_2 、 Al_2O_3/ZrO_2 、 La_2O_3/MgO 、 La_2O_3/Al_2O_3 、 La_2O_3/CaO 等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 $25\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の触媒は、触媒金属の担持前に担体金属酸化物を $300\sim1300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $650\sim1200^\circ\text{C}$ 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 $600\sim1300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $650\sim1200^\circ\text{C}$ 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、 $600\sim1300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $650^\circ\text{C}\sim1200^\circ\text{C}$ 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、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 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
5 ~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。

10 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、「B E T」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「S A - 1 0 0」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
15 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充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
20 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含まれる。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酸化物の乾燥温度は100～200°C、好ましくは100～150°C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°C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°Cの範囲の焼成温度が用いられる。

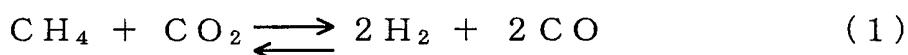
本発明触媒を調製する場合、その担体である金属酸化物は、市販の金属酸化物や、市販の金属水酸化物を焼成して得られる金属酸化物であることができる。この金属酸化物の純度は98重量%以上、好ましくは99重量%以上であるが、炭素析出活性を高める成分や高温、還元ガス雰囲気下で分解する成分、例えば鉄、ニッケル等の金属や二酸化ケイ素(SiO₂)等の混入は好ましくなく、それらの不純物は、金属酸化物中、1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下にするのがよい。

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。

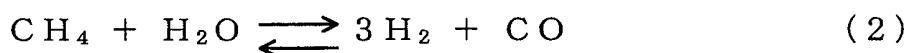
本発明により合成ガスを製造するには、前記触媒の存在下において、含炭素有機化合物とスチーム及び／又は二酸化炭素(CO₂)とを反応

されればよい。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（CO₂）とを反応させる方法（CO₂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。



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、5～40kg/cm²G、好ましくは5～30kg/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1,000～10,000hr⁻¹、好ましくは2,000～8,000hr⁻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、1～40kg/cm²G、好ましくは5～30kg/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,

0.00～1.0, 0.00 hr⁻¹、好ましくは2, 0.00～8, 0.00 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) 2.0～0.5モル、好ましくは1.0～1モル、より好ましくは1.5～1モルの割合⁵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、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、本発明の工業上の大きな利点である。¹⁰

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¹⁵特に制約されないが、一般的には、H₂O/CO₂モル比で、0.1～1.0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。また、反応は1段に限らず複数段で行うこともできる。

本発明による合成ガスの製造方法においては、前記リフォーミング反応に必要とされるエネルギーは、リフォーミングの反応原料である含炭素有機化合物の一部を部分酸化（部分燃焼）させ、その際の燃焼熱により補給される。²⁰

含炭素有機化合物の部分酸化反応は、600～1500℃、好ましくは700～1300℃の温度及び5～50kg/cm²G、好ましくは10～40kg/cm²Gの圧力の条件下で実施される。含炭素有機化合物を部分酸化させるための酸化剤としては、酸素が用いられるが、この酸素源としては、純酸素の他、空気、富酸素化空気等の含酸素ガスが用いられる。含炭素有機化合物の部分酸化に用いられる酸素の割合は、含炭素有機化合物中の炭素(C)に対する酸素(O)の原子比O/Cで、4～0.1、好ましくは2～0.5である。

前記の含炭素有機化合物の部分酸化により、未反応の含炭素有機化合物を含む少なくとも600℃、好ましくは700～1300℃を有する高温の混合ガスが得られる。この混合ガス中の未反応の含炭素有機化合物に対して、二酸化炭素及び／又はスチームを反応させることにより、合成ガスを生成させることができる。この場合、含炭素有機化合物に対する反応剤として用いる二酸化炭素及び／又はスチームは、含炭素有機化合物の部分酸化により得られた混合ガス中に添加反応させができる他、部分酸化反応に供する含炭素有機化合物中にあらかじめ添加混合しておくこともできる。この場合には、含炭素有機化合物の部分酸化とリフォーミング反応を同時に行うことが可能となる。

含炭素有機化合物のリフォーミング反応は、前記したように、各種の反応器形式で実施されるが、好ましくは固定床方式や流動床方式で実施される。

固定床方式で実施する場合には、その固定床反応器の上部に空洞部を形成し、この空洞部で含炭素有機化合物の部分酸化(部分燃焼)を行い、

- 得られた混合ガスをその空洞部の下方に位置する固定触媒層を流通させるとともに、この触媒層でリフォーミング反応を行う。この場合、リフォーミング反応原料としての含炭素有機化合物と二酸化炭素やスチームとは、反応器入口部で予熱して反応器上部に導入するとともに、別途予熱した酸化剤（酸素や空気等）を反応器上部に導入し、ここでそれらのリフォーミング原料と酸化剤とを混合し、この混合物を反応器上部の空洞部でバーナで部分燃焼させる。得られた高温の混合ガスは、これをその下方の触媒層を流通させ、これによりリフォーミング反応が実施される。
- 10 含炭素有機化合物のリフォーミングを流動床方式で実施する場合には、触媒を充填した流動床反応器下部より、余熱した含炭素有機化合物と、炭酸ガス及び／又はスチームと、酸化剤ガスを反応器内に導入して触媒を流動化させる。そして、この触媒の流動化を行いながら、含炭素有機化合物の部分酸化を行うとともに、リフォーミング反応を同時に行う。
- 15 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 搅持 Al₂O₃ 触媒 (Ru は Al₂O₃ 1 g に対して 3.0 × 10⁻⁴ g 搅持されており、mol 換算の搅持量は 0.03 mol 1%) を得た。この含浸体は焼成 Al₂O₃ 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Al₂O₃触媒（表面積18.6 m²/g）とした。Al₂O₃のAl³⁺の電気陰性度X_iは11.3である。

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ZrO₂触媒（RhはZrO₂1 gに対して8.4×10⁻⁶ g 搅持されており、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(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。この含浸体を空気中に於いて120°Cにて2.5 h 乾燥、同雰囲気中970°C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。

触媒調製例 3

空気中に於いて600°C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、更に空気中に於いて1100°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2.6×10⁻³ g 搅持されており、mol

1 換算の担持量は 0. 1 m o 1 %) 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 w t %である。この含浸体を空気中に於いて 5 120°Cにて2. 5 h乾燥、同雰囲気中1100°Cにて2 h焼成し、Rh 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

空気中に於いて1100°Cにて3 h焼成した1/8インチペレット状 10 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400°Cで焼成することによりRh担持MgO触媒（RhはMgO 1 g に対しても 1.5×10^{-3} g 担持されており、m o 1 換算の担持量は 0. 06 m o 1 %)を得た。この含浸体は、焼成MgOペレットをRh濃度 15 1. 0 w t %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°Cにて2. 5 h乾燥、同雰囲気中400°Cにて3 h焼成し、Rh担持MgO触媒（表面積0. 7 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 5

空気中に於いて1100°Cにて3 h焼成した1/8インチペレット状 20 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400°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 2.6×10^{-5} g 担持されており、m o 1 換算の担持量は 0. 001 m o 1 %)を得た。この含浸体は、焼成MgOペレットをRh濃

度 0.017 w t % 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 °C にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 1000 °C にて 3 h 焼成し、R h 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 6

空気中に於いて 1100 °C にて 3 h 焼成した 1/8 インチペレット状の 5 mol % 酸化カルシウムを含む酸化マグネシウムに、含浸法で R h 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 R h 担持 CaO/MgO 触媒（R h は CaO/MgO 1 g に対して 7.5 × 10⁻⁴ g 担持されており、mol 1 換算の担持量は 0.03 mol 1 %）を得た。この含浸体は、焼成 CaO/MgO ペレットを R h 濃度 0.5 w t % 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 °C にて 2.5 h 乾燥、同雰囲気中 950 °C にて 3 h 焼成し、R h 担持 CaO/MgO 触媒（表面積 0.8 m²/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

空気中に於いて 1100 °C にて 3 h 焼成した 1/8 インチペレット状の 10 mol % 酸化ランタンを含む酸化マグネシウムに、含浸法で R h 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 R h 担持 La₂O₃/MgO 触媒（R h は La₂O₃/MgO 1 g に対して 9.0 × 10⁻⁵ g 担持されており、mol 1 換算の担持量は 0.006 mol 1 %）を得た。この含浸体は、焼成 La₂O₃/MgO ペレットを R h 濃度 0.

1 w t %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. 5 h 乾燥、同雰囲気中 950 °Cにて 3 h 焼成し、R h 担持 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 触媒（表面積 0. 8 m^2/g ）とした。担体の平均の金属イオン電気陰性度 X_i は 5 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 ~ 0. 75 mm に整粒後、含浸法で R h 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 R h 担持 MgO 触媒（R h は MgO 1 g に対して $2. 6 \times 10^{-4}$ g 担持されており、mol 换算の担持量は 0. 01 mol %）を得た。R h 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 w t % の R h を含む水溶液である。この R h 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 950 °Cにて 1. 5 h 焼成し、R h 担持 MgO 触媒（表面積 5. 8 m^2/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 ~ 0. 75 mm に整粒後、含浸法で R u 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 R u 担持 MgO 触媒（R u は MgO 1 g に対して $1. 5 \times 10^{-3}$ g 担持されており、mol 换算の担持量は 0. 06 mol %）を得た。この R u 含浸体は、焼成 MgO にルテニウム

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 w t % 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 m² / g) とした。

触媒調製例 1 0

空気中に於いて 300 °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 Ir を担持し、更に空気中に於いて 600 °C 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 $4. 8 \times 10^{-3}$ g 担持されており、mol 1 換算の担持量は 0. 10 mol 1 %) 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 w t % 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 600 °C にて 3 h 焼成し、Ir 担持 MgO 触媒 (表面積 24. 8 m² / g) とした。

触媒調製例 1 1

空気中に於いて 500 °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 Pt を担持し、更に空気中に於いて 750 °C 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 $4. 8 \times 10^{-3}$ g 担持されており、mol 1 換算の担持量は 0. 10 mol 1 %) を得た。含浸体は焼成 MgO に塩化白金酸 ([H₂PtCl₆]) 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3.2wt%である。この含浸体を空気中に於いて120°Cにて2.5h乾燥、同雰囲気中750°Cにて3h焼成し、Pt担持MgO触媒（表面積18.4m²/g）とした。

5 触媒調製例12

空気中に於いて300°C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 1.0×10^{-3} g 搅持されており、mol換算の担持量は0.104mol 1%）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0.68wt%である。この含浸体を空気中に於いて120°Cにて2.5h乾燥、同雰囲気中950°Cにて3h焼成し、Rh担持MgO触媒（表面積6.0m²/g）とした。

触媒調製例13

空気中に於いて930°C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、更に空気中に於いて970°Cで焼成することによりRu担持MgO触媒（RuはMgO 1gに対して 7.5×10^{-4} g 搅持されており、mol換算の担持量は0.03mol 1%）を得た。この含浸体は焼成MgO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は0.

50 w t %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970°C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

5 空気中に於いて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、更に空気中に於いて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 2.0×10^{-3} g 搅持されており、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 w t %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1050°Cにて3 h焼成し、Rh担持MgO触媒（表面積1.5 m²/g）とした。

触媒調製例15

空気中に於いて950°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、更に空気中に於いて950°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 2.5×10^{-4} g 搅持されており、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 w t %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 950°C にて 3 h 焼成し、Ru 担持 MgO 触媒（表面積 4.8 m²/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

5 空気中に於いて 300°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、更に空気中に於いて 1050°C で焼成することにより Rh 担持 MgO 触媒（Rh は MgO 1 g に対して 2.3×10^{-3} g 担持されており、mol 换算の担持量は 0.09 mol %）を得た。この Rh 含浸体は、焼成 MgO にロジウム 10 (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。この含浸体を空気中に於いて 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 2.0 m²/g）とした。この場合、Rh 15 は酸化ロジウムとして担持されていた。

触媒調製例 17

空気中に於いて 1000°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 1.5×10^{-4} g 担持されており、mol 换算の担持量は 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 w t %のR hを含む水溶液である。このR h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950°Cにて3 h焼成し、R h担持MgO触媒(表面積5.6 m²/g)とした。

触媒調製例18

5 空気中に於いて500°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R hとPtを担持し、更に空気中に於いて1050°Cで焼成することによりR hとPt担持MgO触媒(R h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10.07 mol%と0.01 mol%)を得た。このR h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([H₂PtCl₆])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R hとPtをそれぞれ1.2 w t %と0.32 w t %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1050°Cにて3 h焼成し、R hとPt担持MgO触媒(表面積1.4 m²/g)とした。

比較触媒調製例1

空気中に於いて370°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R hを担持し、更に空気中に於いて370°Cで焼成することによりR h担持MgO触媒(R h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 R h 濃度は 1 . 7 w t % である。この含浸体を空気中に於いて 1 2 0 °C にて 2 . 5 h 乾燥、同雰囲気中 3 7 0 °C にて 3 h 焼成し、R h 搀持 M g O 触媒 (表面積 9 8 m² / g) とした。

5 反応例 1

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 . 2 5 の原料ガスを第 2 反応器の触媒基準の GHSV = 6 0 0 0 h⁻¹ で供給し、圧力 2 5 K g / cm² G 、温度 9 5 0 °C で燃焼反応を行った。第 2 反応器では、触媒調製例 1 7 で調製した触媒 5 c c 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 CH₄ にたいして : CH₄ : O₂ : CO₂ モル比 = 1 : 0 . 2 5 : 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 9 5 0 °C で 1 h で還元処理を行った。反応条件は、圧力 2 5 K g / cm² G 、温度 8 5 0 °C とした。反応開始から 5 h 経過後の CH₄ 転化率は 7 1 . 8 % 、生成ガス中の H₂ 、CO の組成は、それぞれ、3 3 . 8 m o l % 、3 0 . 0 m o l % であった。また反応開始から 2 0 0 h 経過後の CH₄ の転化率は、7 1 . 6 % であった。

反応例 2

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 = 5 0 0 0 h⁻¹ で供給し、圧力 2 5 K g / cm² G 、温度 1 0 5 0 °C で燃焼反応を行った。第 2 反応器では触

媒調製例 1 8 で調製した触媒 5 c c の存在下、第 1 反応器出口ガスに、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 °C で 1 HR で還元処理を行った。反応条件は、圧力 20 Kg / cm²G、温度 700 °C とした。反応開始から 5 h 経過後の CH₄ 転化率は 46. 7%、生成ガス中の H₂、CO の組成は、それぞれ、19. 6 mol %、16. 1 mol % であった。また反応開始から 150 h 経過後の CH₄ の転化率は、46. 5% であった。

比較反応例 1

反応例 1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実験を行った。この場合の反応開始から 5 h 経過後の CH₄ 転化率は 71. 7%、生成ガス中の H₂、CO の組成は、それぞれ、33. 7 mol %、29. 8 mol % であった。また、反応開始から 150 h 経過後の CH₄ の転化率は、42. 3% であった。

比較反応例 2

反応例 2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実験を行った。この場合の反応開始から 5 h 経過後の CH₄ 転化率は 46. 6%、生成ガス中の H₂、CO の組成は、それぞれ、19. 7 mol %、16. 0 mol % であった。また、反応開始から 150 h 経過後の CH₄ の転化率は、23. 8% 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 本発明は、含炭素有機化合物のリフォーミング反応に必要なエネルギーをその含炭素有機化合物の一部を燃焼させることにより補給するものであり、コンパクトな装置を用い、装置効率よく合成ガスを製造することができるとができる。

10

15

20

請求の範囲

(1) 含炭素有機化合物から合成ガスを製造する方法において、

- (i) 該含炭素有機化合物を部分酸化して、未反応の含炭素有機化合物を含む少なくとも 600°C の温度を有する混合ガスを生成させること、
5 (ii) 該高温の混合ガス中に含まれる未反応の含炭素有機化合物に触媒の存在下において加圧条件下で炭酸ガス及び／又はスチームを反応させて合成ガスを生成させること、
10 (iii) 該合成ガス生成工程における該触媒として、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 m²/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の金
15 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、
を特徴とする合成ガスの製造方法。

(2) 含炭素有機化合物から合成ガスを製造する方法において、

- (i) 該含炭素有機化合物と、空気及び／又は酸素と、炭酸ガス及び／又はスチームとからなる混合ガスを用いて触媒を流動化させること、
20 (ii) 該触媒を流動化させている該混合ガス中の含炭素有機化合物を部分酸化して、未反応の含炭素有機化合物を含む少なくとも 600°C の温度を有する混合ガスを生成させるとともに、該未反応の含炭素有機

化合物に加圧条件下で炭酸ガス及び／又はスチームを反応させて合成ガスを生成させること、

- (iii) 該合成ガス生成工程における該触媒として、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 $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 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1.3.0以下であり、該触媒金属の担持量の金属換算量で担体金属酸化物に対して $0.0005\sim0.1\text{ モル\%}$ である触媒を用いること、
- 10 を特徴とする合成ガスの製造方法。

(3) 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) 又は (2) の方法。

(4) 該担体金属酸化物中の金属イオンの電気陰性度が4～1.2である請求の範囲 (1)～(3) のいずれかの方法。

15 (5) 該触媒の比表面積が $0.01\sim1.0\text{ m}^2/\text{g}$ である請求の範囲

(1)～(4) のいずれかの方法。

(6) 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)～(5) のいずれかの方法。

(7) 該含炭素有機化合物がメタンである請求の範囲 (1)～(6) 20 のいずれかの方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01688

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)	1-7
A	JP, 4-331704, A (Ube Industries, Ltd.), November 19, 1992 (19. 11. 92), Claims & US, 5137863, A	1-7
A	JP, 2-307802, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), December 21, 1990 (21. 12. 90), Claims (Family: none)	1-7
A	JP, 2-227141, A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), September 10, 1990 (10. 09. 90), Claims (Family: none)	1-7

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

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"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)
"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
"T"	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
"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
"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
"&"	document member of the same patent family

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/JP98/01688

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)	1-7
A	JP, 9-131533, A (Sekiyu Shigen Kaihatsu K.K.), May 20, 1997 (20. 05. 97), Claims (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/01688

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1⁶ 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. C1⁶ 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)	1-7
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&U.S., 51378 63, A	1-7
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)	1-7

 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/JP) 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 電話番号 03-3581-1101 内線 3418 4G 9157

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)	1-7
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)	1-7
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)	1-7