

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5972678号  
(P5972678)

(45) 発行日 平成28年8月17日(2016.8.17)

(24) 登録日 平成28年7月22日(2016.7.22)

(51) Int.Cl. F I  
B O I J 23/889 (2006.01) B O I J 23/889 M

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2012-135218 (P2012-135218)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成24年6月14日 (2012.6.14)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2013-255911 (P2013-255911A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(43) 公開日	平成25年12月26日 (2013.12.26)	(73) 特許権者	504173471
審査請求日	平成27年6月12日 (2015.6.12)		国立大学法人北海道大学
			北海道札幌市北区北8条西5丁目
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	藤本 泰弘
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000
			三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ガス製造用触媒および合成ガスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素数 1 ~ 5 の炭化水素を含む原料ガスおよび二酸化炭素に接触させ、一酸化炭素と水素とを主成分とする合成ガスを製造する合成ガス製造用触媒であって、前記触媒が、下記式(1)または(2)で表される酸素欠損ペロブスカイト型の金属酸化物に、Niを担持したものであることを特徴とする、合成ガス製造用触媒。



(式(1)において、

- A : Ba 以外のアルカリ土類金属の 1 種または 2 種以上、
- B : Y、希土類元素および Ca のうちの 1 種または 2 種以上、
- C : Fe および Co のうちの 1 種または 2 種、
- x : 0 x 1.0、
- y : 0 y 0.5、
- z : 0 z 1.0、
- : 0 1.0 である。)



(式(2)において、

- D : Ca 以外のアルカリ土類金属の 1 種または 2 種以上、
- E : Al、Fe、Co および Ga のうちの 1 種または 2 種以上、
- p : 0 p 2.0、

q : 0 q  $\frac{1.5}{0.5}$ 、  
: 0 0.5である。)

【請求項 2】

前記金属酸化物が  $BaY Mn_2 O_5$  + であることを特徴とする、請求項 1 に記載の合成ガス製造用触媒。

【請求項 3】

前記金属酸化物が  $Ca_2 Al Mn O_5$  + であることを特徴とする、請求項 1 に記載の合成ガス製造用触媒。

【請求項 4】

炭素数 1 ~ 5 の炭化水素を含む原料ガスおよび二酸化炭素を、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の合成ガス製造用触媒と接触させ、一酸化炭素と水素とを主成分とする合成ガスを製造することを特徴とする、合成ガスの製造方法。

10

【請求項 5】

前記原料ガスと前記二酸化炭素とを接触させる際に、空気または酸素を共存させることを特徴とする、請求項 4 に記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 6】

前記原料ガスがメタンを含むものであることを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載の合成ガスの製造方法。

【請求項 7】

二酸化炭素の前記メタンに対するモル比 ( $CO_2 / CH_4$ ) が 1 以上 5 以下であることを特徴とする、請求項 6 に記載の合成ガスの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

水素と一酸化炭素との混合ガスである合成ガスは、各種石油化学製品（低級アルコール、炭化水素等）の原料として広く利用されている。合成ガスの製造方法の一つに、メタンと二酸化炭素とを使用するドライリフォーミング反応を用いた方法（以下、ドライリフォーミング法という）がある。ドライリフォーミング反応は、以下の反応式によりメタンおよび二酸化炭素から一酸化炭素および水素を製造する。



30

【0002】

このようにドライリフォーミング法にあっては、メタンおよび二酸化炭素から合成ガスを製造できることから二酸化炭素の有効利用が可能になる利点があるが、大きな吸熱を伴う反応であるため反応系を高温（800 以上）としなければならないという課題がある。そのため、低温でも高活性を示す触媒が求められているが、反応温度を低温化させる報告例は少ない。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、ドライリフォーミング反応の触媒として、シリカ・アルミナファイバーにアルミナを被覆した担体に、ニッケル、希土類酸化物および白金族金属を担持した触媒を用いる形態が開示されており、これによれば 600 でメタンの転化率を 65% とすることができる。

40

しかしながら、特許文献 1 に開示された技術にあっては、担持金属として希土類酸化物や白金族金属が必要となるため非常に高価なものであり、製造コスト上の問題があった。また、反応条件として炭酸ガスを大過剰に使用することが必要であり非効率であった。

【0004】

或いは、特許文献 2 には、ドライリフォーミング反応の触媒として、高純度超微粉単結晶マグネシウムに 8 族金属元素（具体的にはニッケル）を担持してなる触媒を用いる形態が開示されており、600 程度に反応温度を低下させることができる。

しかしながら、特許文献 2 に開示された技術にあっては、高純度超微粉単結晶マグネシウムを得るためには、酸化マグネシウム蒸気を用いた気相酸化等の複雑な製造工程が必要

50

であり、触媒の製造方法として実用的なものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平5-270802号公報

【特許文献2】特開平5-208801号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで本発明は、低温且つ高効率でドライフォーミング反応を進行させ得るとともに、担持金属に安価な金属を用い、かつ容易に製造可能な合成ガス製造用触媒、並びに、当該触媒を用いた合成ガスの製造方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

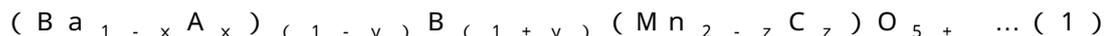
本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、合成ガス製造用触媒において担持金属としてニッケルを用い、且つ、担体としてMnや所定のアルカリ土類金属等を含む酸素欠損ペロブスカイト型の複合酸化物を用いることで、触媒表面への炭素析出を抑制しつつ低温且つ高効率でドライフォーミング反応により合成ガスを製造することができることを知見した。

【0008】

20

本発明は上記知見に基づいてなされたものである。すなわち、

第1の本発明は、炭素数1~5の炭化水素を含む原料ガスおよび二酸化炭素に接触させ、一酸化炭素と水素とを主成分とする合成ガスを製造する合成ガス製造用触媒であって、触媒が、下記式(1)または(2)で表される金属酸化物に、Niを担持したものであることを特徴とする合成ガス製造用触媒である。



(式(1)において、

A: Ba以外のアルカリ土類金属の1種または2種以上、  
B: Y、希土類元素およびCaのうちの1種または2種以上、  
C: FeおよびCoのうちの1種または2種、

30

x: 0 < x < 1.0、

y: 0 < y < 0.5、

z: 0 < z < 2.0、

: 0 < : < 1.0である。)



(式(2)において、

D: Ca以外のアルカリ土類金属の1種または2種以上、  
E: Al、Fe、CoおよびGaのうちの1種または2種以上、

p: 0 < p < 2.0、

q: 0 < q < 2.0、

: 0 < : < 0.5である。)

40

【0009】

第1の本発明において、金属酸化物がBaYMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+であることが好ましい。

【0010】

第1の本発明において、金属酸化物がCa<sub>2</sub>AlMnO<sub>5</sub>+であることも好ましい。

【0011】

第2の本発明は、炭素数1~5の炭化水素を含む原料ガスおよび二酸化炭素を、第1の本発明に係る合成ガス製造用触媒と接触させ、一酸化炭素および水素を主成分とする合成ガスを製造することを特徴とする、合成ガスの製造方法である。

【0012】

50

第2の本発明において、原料ガスおよび二酸化炭素を接触させる際に空気または酸素を共存させることが好ましい。

【0013】

第2の本発明において、原料ガスがメタンを含むものであることが好ましい。

【0014】

原料ガスとしてメタンを用いる第2の本発明において、二酸化炭素のメタンに対するモル比( $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ )が1以上5以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明においては、担体としてMnを含む酸素欠損ペロブスカイト型の複合酸化物を用い、且つ、担持金属としてニッケルを用いることで、ドライリフォーミング反応を低温且つ高効率なものとすることができる。すなわち、貴金属等の高価な担持金属が不要であり、また、担体である複合酸化物も容易に製造することができるものである。そして本発明により、触媒劣化による活性低下を抑制することができる。すなわち、本発明によれば、ドライリフォーミング反応を低温且つ高効率なものとすることができ、担持金属に安価なNiを用い、かつ容易に製造可能で、寿命の長い合成ガス製造用触媒、並びに、当該触媒を用いた合成ガスの製造方法を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

<合成ガス製造用触媒>

20

本発明に係る合成ガス製造用触媒は、下記式(1)または(2)で表される金属酸化物に、Niを担持したものであることを特徴とする。



(式(1)において、

A: Ba以外のアルカリ土類金属の1種または2種以上、  
B: Y、希土類元素およびCaのうちの1種または2種以上、  
C: FeおよびCoのうちの1種または2種、

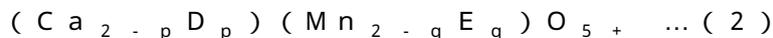
x: 0  $x$  1.0、

y: 0  $y$  0.5、

z: 0  $z$  2.0、

: 0 1.0である。)

30



(式(2)において、

D: Ca以外のアルカリ土類金属の1種または2種以上、  
E: Al、Fe、CoおよびGaのうちの1種または2種以上、

p: 0  $p$  2.0、

q: 0  $q$  2.0、

: 0 0.5である。)

【0017】

式(1)に係る金属酸化物において、AはBa以外のアルカリ土類金属の1種または2種以上であり、Srが好ましい。BはY、希土類元素およびCaのうちの1種または2種以上であり、好ましくはY、La、Ybである。CはFeおよびCoのうちの1種または2種である。xは0  $x$  1.0であり、好ましくは0  $x$  0.5、より好ましくはx = 0である。yは0  $y$  0.5であり、好ましくは0  $y$  0.25、より好ましくはy = 0である。zは0  $z$  2.0であり、好ましくは0  $z$  1.0、より好ましくはz = 0である。酸素量は、0 ~ 1.0の範囲で任意の値を取る。式(1)に係る具体的な金属酸化物としては、好ましくはBaYMn<sub>2</sub>O<sub>5+</sub>である。

40

【0018】

式(2)に係る金属酸化物において、DはCa以外のアルカリ土類金属の1種または2種以上であり、Srが好ましい。EはAl、Fe、CoおよびGaのうちの1種または2

50

種以上であり、好ましくはAlである。pは0 ≤ p ≤ 2.0であり、好ましくは0 ≤ p ≤ 1.0、より好ましくはp = 0である。qは0 ≤ q ≤ 2.0であり、好ましくは0 ≤ q ≤ 1.5、より好ましくはq = 1である。酸素量は、0 ~ 0.5の範囲で任意の値をとる。式(2)に係る具体的な金属酸化物としては、好ましくは  $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+x}$  である。

#### 【0019】

式(1)または(2)に係る金属酸化物は、例えば、特開2011-16684号公報や特開2011-121829号公報に開示された方法により、複雑な処理を必要とすることなく容易に得ることができる。具体的には、式(1)に係る  $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+x}$  を固相法により得る場合は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 等の固相法に適した出発原料を、Ba : Y : Mn = 1 : 1 : 2となるように混合し、混合粉末をか焼し、前駆体を得る。得られた前駆体を、任意にFeO等の酸素ゲッター剤を設置した系内にて焼成することで単相の  $\text{BaYMn}_2\text{O}_{5+x}$  を得ることができる。或いは、式(2)に係る  $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+x}$  を錯体重合法により得る場合は、 $\text{CaCO}_3$ 、Al、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 等の錯体重合法に適した出発原料を濃硝酸に溶かし、EDTA/NH<sub>3</sub>溶液を加えて錯体化する。EDTA錯体溶液のpHを調整した後、加熱して乾燥し、さらに燃焼して前駆体を得る。得られた前駆体をか焼した後で焼成することで、単相の  $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+x}$  を得ることができる。

10

#### 【0020】

ただし、本発明において上記の金属酸化物を得る方法は、これらに限定されるものではない。固相法やゾル・ゲル法、水熱合成法、無機塩分解法、共沈法等、複合酸化物の合成方法として公知の方法をいずれも採用することができる。

20

#### 【0021】

本発明に係る合成ガス製造用触媒においては、貴金属等の高価な担持金属を必要とせず、上記の金属酸化物を担体として、ここにNiを担持するだけで、例えば600程度の低温域でドライリフォーミング反応を進行させることができる。担体へのNiの担持方法については特に限定されるものではなく、公知の方法をいずれも適用可能である。例えば、式(1)または(2)に係る金属酸化物の粉末を、硝酸ニッケル水溶液等のNiを含んだ水溶液に浸漬し、溶媒を蒸発させて乾固し、これを焼成することにより粉末担体にNiを担持することができる。

30

#### 【0022】

Niの担持量は特に限定されるものではないが、触媒全体を100質量%として、Ni量が好ましくは0.5 ~ 20質量%、より好ましくは0.75 ~ 10質量%となるように調製する。本発明においては、担体として所定の酸素欠損ペロブスカイト型金属酸化物を用いているため、Ni担持量が少量であっても高い触媒活性を有する合成ガス製造用触媒とすることが可能である。なお、実際にドライリフォーミング反応に供する場合は、事前に触媒を還元処理しておくことが好ましい。還元処理は水素含有雰囲気下で加熱を行う等、種々の方法を採用できる。

#### 【0023】

以上の通り、本発明に係る合成ガス製造用触媒は、所定の酸素欠損ペロブスカイト型金属酸化物にNiを担持したものであればよく、その形態は粉末であってもよいし、顆粒やペレット等の成形体としてもよい。また、触媒そのものを上記形状に成形してもよいが、支持基材に担持してもよい。支持基材としては、特に限定されないが、シリカ、アルミナ、マグネシア、カルシア、ジルコニア、セリア、ゼオライト等を用いることができる。

40

#### 【0024】

上記式(1)または(2)で表されるような酸素欠損ペロブスカイト型金属酸化物は、 $\text{Mn}^{2+}$ と $\text{Mn}^{3+}$ あるいは $\text{Mn}^{3+}$ と $\text{Mn}^{4+}$ の酸化還元反応によって、可逆的に結晶格子内に酸素を吸蔵し、また、結晶格子から格子酸素を放出する特性を有しており、本発明のようなドライリフォーミング反応により合成ガスを製造する際は、Niの表面に存在する酸素を吸収して適切に純金属表面(すなわち反応活性点)を維持させ、Niを触媒反

50

応に継続的に寄与させることが可能である。また、酸素欠損ペロブスカイト型金属酸化物から放出された反応性の高い酸素により炭素を容易に酸化除去することができるため、触媒表面のコーキングを防止でき、長期間に亘って触媒活性を維持することが可能である。特に、本発明者らは鋭意研究の結果、式(1)または(2)に係る金属酸化物が極めて優れた酸素吸収・放出能を有し、また、触媒担体として、ドライリフォーミング反応における温度条件や反応雰囲気との相性も極めて良好であり、貴金属を用いずともNiを担持するだけで、ドライリフォーミング反応を低温にて進行させることができることを知見し、本発明を完成させたのである。

#### 【0025】

<合成ガスの製造方法>

本発明に係る合成ガスの製造方法は、上記した合成ガス製造用触媒を用いてドライリフォーミング反応により合成ガスを製造する方法であり、具体的には、炭素数1~5の炭化水素を含む原料ガスおよび二酸化炭素を、本発明の合成ガス製造用触媒と接触させることに特徴を有する。

#### 【0026】

この場合において、原料ガスおよび二酸化炭素を触媒と接触させる際には空気または酸素を共存させることが好ましい。ドライリフォーミング反応においては大きな吸熱反応を伴う。そこで、原料ガスおよび二酸化炭素を触媒と接触させる際に、空気または酸素を共存させることで、原料である炭化水素の一部を酸化して得られる燃焼熱によってドライリフォーミングにおける吸熱反応を補助・促進することができる。また、反応系内に酸素が存在することで担体に酸素が吸蔵されるため、触媒表面において局所的に酸素が欠乏した場合でも、担体内の格子酸素を利用して炭素の酸化除去等を継続することが可能であり、コーキングによる触媒活性の劣化を防ぐことが可能である。

#### 【0027】

原料ガスに含まれる炭素数1~5の炭化水素としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、エチレン、プロピレン等が挙げられる。特に分解反応を生じさせ易く、合成ガスをより容易に製造できる観点から、二重結合を有さない飽和炭化水素が好ましく、中でもメタンが最も好ましい。

#### 【0028】

原料ガスにメタンを含ませる場合は、二酸化炭素のメタンに対するモル比( $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ )が1以上5以下となるように調整することが好ましい。より好ましくはモル比( $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ )が1.5以上、特に好ましくは2以上、好ましくは4以下、特に好ましくは3以下である。二酸化炭素のメタンに対するモル比を当該範囲内とすることにより、高いメタン転化率を得ることができる。また、本発明に係る合成ガスの製造方法においては、従来ほど大過剰の $\text{CO}_2$ を必要とせず、製造効率に優れている。

#### 【0029】

本発明に係る合成ガスの製造方法において、原料ガスや二酸化炭素のSV値については特に限定されるものではない。例えば $\text{SV} = 1000 \sim 10000$ 程度とすることができる。また、上述の通り、反応温度については、本発明に係る合成ガス製造用触媒を用いることで、600程度、具体的には500~1100、好ましくは550~900、より好ましくは600~750と低温域にてドライリフォーミング反応を進行させることができる。特に、得られる合成ガスの $\text{H}_2 / \text{CO}$ 比は低温ほど小さくなるため、本発明の触媒を用いれば、 $\text{H}_2 / \text{CO}$ 比の小さい合成ガスを容易に製造することができる。従来のドライリフォーミング触媒は、高温条件下では $\text{H}_2 / \text{CO}$ 比が1以下の合成ガスを得ることが難しかったが、本触媒は反応温度を低温化できるので0.5~1程度の合成ガスを容易に合成することができる。さらに、反応圧力は0.1~5MPaG、好ましくは0.3~3MPaGである。また、本触媒を用いた合成ガスの製造においては、二酸化炭素とともにスチームを導入してもよく、スチームと二酸化炭素の割合( $\text{H}_2\text{O} / \text{CO}_2$ )は特に制限されないが、0.1~10である。

#### 【0030】

10

20

30

40

50

以上の通り、本発明によれば、コーキングによる触媒劣化を抑制しつつ、低温且つ高効率でドライフォーミング反応を進行させることができ、安価で容易に製造可能な合成ガス製造用触媒、並びに、当該触媒を用いた合成ガスの製造方法を提供することができる。

【実施例】

【0031】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例により制限されるものではない。

【0032】

<触媒の調製>

(実施例1)

担体として  $BaYMn_2O_{5+}$  を準備した。 $BaYMn_2O_{5+}$  は特開2011-16684号公報に記載された方法にしたがって合成した。得られた  $BaYMn_2O_{5+}$  に以下の通りにNiを担持させた。

【0033】

0.297gの硝酸ニッケル・6水和物(キシダ化学社製)を純水20mlに溶解させて硝酸ニッケル水溶液とした。得られた硝酸ニッケル水溶液に2gの  $BaYMn_2O_{5+}$  を加え、蒸発乾固させて前駆体を得た。得られた前駆体を空気雰囲気下、700で2時間焼成して実施例1に係る触媒(担体： $BaYMn_2O_{5+}$ 、Ni担持量：3重量%)を得た。

【0034】

(実施例2)

担体として  $Ca_2AlMnO_{5+}$  を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてNiを担持し、実施例2に係る触媒(担体： $Ca_2AlMnO_{5+}$ 、Ni担持量：3重量%)を得た。なお、 $Ca_2AlMnO_{5+}$  は特開2011-121829号公報に記載された方法にしたがって合成した。

【0035】

(比較例1)

担体としてマグネシア(MgO)を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてNiを担持し、比較例1に係る触媒(担体：MgO、Ni担持量：3重量%)を得た。なお、マグネシアは、水酸化マグネシウム(キシダ化学社製)を空気雰囲気下、800で2時間焼成して得られたものである。

【0036】

<触媒活性評価>

実施例1、2および比較例1に係る触媒について、それぞれ触媒活性評価を行った。

触媒0.1gをガラス反応管に充填し、4%水素気流中、750で1時間還元処理を行った。その後、モル比で  $CO_2/CH_4 = 1$  とした原料ガスを、大気圧下、反応温度600、650、700または800、SV値  $6000\text{hr}^{-1}$  の条件で触媒層に流通させた。触媒層を通過したガスをmicro-GC装置(VARIAN社製CP-4900)で分析し、 $CH_4$  転化率および  $H_2/CO$  比を求めた。なお、 $CH_4$  転化率は下記式により算出した。結果を表1に示す。

$CH_4$  転化率 = (1 - 生成物中の  $CH_4$  のモル数 / 原料ガス中の  $CH_4$  のモル数) × 100

【0037】

10

20

30

40

【表 1】

		CH <sub>4</sub> 転化率(%)			
		600°C	650°C	700°C	800°C
実施例1	Ni/BaYMn <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	24	40	48	61
実施例2	Ni/Ca <sub>2</sub> AlMnO <sub>5+δ</sub>	26	40	47	78
比較例1	Ni/MgO	0	4	5	10

【0038】

表1に示すように、実施例1、2に係る触媒は、いずれも600～700で触媒活性を示した。

【0039】

一方、比較例1に係る触媒は、低温域においてほとんど触媒活性を示さなかった。また、比較例1の触媒層を通過したガスを分析したところ、650でのメタンの転化率は4%、700での転化率は5%であったが、COの生成が認められず、且つ、反応後の触媒の表面を観察したところガス流入口側が黒く着色しており、コーキングが確認された。

【0040】

この結果から、合成ガス製造用触媒として、担持金属としてニッケルを用い、且つ、担体としてMnを含む酸素欠損ペロブスカイト型の複合酸化物を用いることで、ドライリフォーミング反応を低温且つ高効率なものとする事ができることが分かった。

【0041】

<触媒寿命試験>

実施例1、2の触媒について、触媒寿命試験を行った。具体的には、上記の触媒活性評価の場合と同様にして触媒を充填し、水素還元処理の後、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1(モル比)とした原料ガスを大気圧下、反応温度700、SV値6000hr<sup>-1</sup>にて触媒層に流通させ、1時間後および10時間後の生成ガスをmicro-GC装置(VARIAN社製CP-4900)で分析し、CH<sub>4</sub>の転化率を求めた。結果を表2に示す。

【0042】

【表 2】

	担持金属/担体	CH <sub>4</sub> 転化率 (%)	
		1hr	10hr
実施例1	Ni/BaYMn <sub>2</sub> O <sub>5+δ</sub>	48	50
実施例2	Ni/Ca <sub>2</sub> AlMnO <sub>5+δ</sub>	47	48

【0043】

表2に示すように、実施例1、2に係る触媒は10時間経過後においても高いCH<sub>4</sub>転化率を維持しており、触媒活性の低下はなかった。

【0044】

本発明に係る触媒は、担体が高い酸素吸蔵・放出能を有する。すなわち、ドライリフォーミング反応において、Niの表面近傍に存在する酸素種についても担体に吸収され、Niがメタル状に維持されたため、反応活性が向上したものと考えられる。また、反応によって析出した炭素は、担体から放出された反応性の高い酸素によって酸化されて除去されたため、コーキングによる触媒劣化を抑制でき、長時間に亘り触媒活性が維持できたものと考えられる。

【0045】

以上、現時点において、最も実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるも

10

20

30

40

50

のではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う合成ガス製造用触媒および合成ガスの製造方法もまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明は、メタンと二酸化炭素とからドライリフォーミング反応により合成ガスを製造する合成ガス製造用触媒として特に好適に用いられる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 大島 一典  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 瀬戸山 亨  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000 三菱化学株式会社内
- (72)発明者 本橋 輝樹  
北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人 北海道大学内

審査官 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開2002-126530(JP,A)  
特開平09-025101(JP,A)  
特開2011-016684(JP,A)  
特開2011-121829(JP,A)  
米国特許出願公開第2006/0292066(US,A1)  
特表2006-513843(JP,A)  
米国特許出願公開第2004/0152586(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B01J 21/00 - 38/74  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)  
JSTChina(JDreamIII)