

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6296990号  
(P6296990)

(45) 発行日 平成30年3月20日(2018.3.20)

(24) 登録日 平成30年3月2日(2018.3.2)

(51) Int.Cl.	F 1
B 0 1 J 23/755 (2006.01)	B 0 1 J 23/755 M
B 0 1 J 35/10 (2006.01)	B 0 1 J 35/10 3 O 1 G
B 0 1 J 37/04 (2006.01)	B 0 1 J 37/04 1 O 1
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/08
C 0 1 B 3/40 (2006.01)	C 0 1 B 3/40

請求項の数 15 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2014-540596 (P2014-540596)
(86) (22) 出願日	平成24年11月5日 (2012.11.5)
(65) 公表番号	特表2014-532559 (P2014-532559A)
(43) 公表日	平成26年12月8日 (2014.12.8)
(86) 國際出願番号	PCT/IB2012/056158
(87) 國際公開番号	W02013/068905
(87) 國際公開日	平成25年5月16日 (2013.5.16)
審査請求日	平成27年11月2日 (2015.11.2)
(31) 優先権主張番号	11188237.9
(32) 優先日	平成23年11月8日 (2011.11.8)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁 (EP)

(73) 特許権者	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ ィヒスハーフェン・アム・ライン カール 一ボッシュ・シュトラーセ 38 C a r l - B o s c h - S t r a s s e 38, 67056 L u d w i g s h a f e n a m R h e i n, G e r m a n y
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質触媒の製造方法及びメタンの改質方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくともニッケル - マグネシウム混合酸化物及びマグネシウムスピネル及び任意に酸化水酸化アルミニウムを含み、炭化水素含有化合物及び二酸化炭素を改質して合成ガスを生成する触媒であって、

前記ニッケル - マグネシウム混合酸化物の平均結晶子径が 100 nm 以下であり、

マグネシウムスピネル相の平均結晶子径が 100 nm 以下であり、

前記触媒中のニッケルの割合が 6 mol % ~ 30 mol % であり、

前記触媒中のマグネシウムの割合は 8 mol % ~ 38 mol % であり、

前記触媒中のアルミニウムの割合は 50 mol % ~ 70 mol % であり、

43.09° 2° での前記触媒の回折反射強度は、 44.82° 2° での回折反射強度よりも小さいか又は等しいことを特徴とする触媒。

## 【請求項 2】

BET 表面積が 10 m² / g ~ 200 m² / g であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 3】

メソ孔の平均直径は 4 nm ~ 40 nm、マクロ孔の平均直径は 30 nm ~ 120 nm であるメソ孔及びマクロ孔を有する二峰性の多孔構造を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の触媒。

## 【請求項 4】

平均孔直径（平均孔サイズ）が 15 nm より大きいことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 5】

前記触媒の特徴的な突き固め密度(tamped density)が 1500 g / l 未満であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項 6】

水と二酸化炭素の存在下において炭化水素を改質して合成ガスを生成するための触媒を、出発材料と可融性金属塩の含浸によって製造する製造方法であって、前記製造方法が  
 (I) 可融性金属塩及び微細化ヒドロタルサイト含有出発材料が接触する工程と、  
 (II) 前記可融性金属塩及び前記ヒドロタルサイト含有出発材料を均質混合する工程 10  
 と、  
 (III) 前記可融性金属塩及び前記ヒドロタルサイト含有出発材料を熱処理し、そして、その混合物を前記金属塩が金属塩溶融物の状態で存在する条件下で加熱する工程と、  
 (IV) 500 未満の温度で前記混合物を低温か焼する工程と、  
 (V) 成型又は成形をする工程と、  
 (VI) 500 を超える温度で前記混合物を高温か焼する工程を含む触媒の製造方法。  
 。

【請求項 7】

前記可融性金属塩がニッケル塩及び／又はコバルト塩を含むことを特徴とする請求項 6 20  
 に記載の方法。

【請求項 8】

方法工程 (II) と工程 (III) とを同時に行うことを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

工程 (III) の熱処理と、方法工程 (IV) における前記混合物の低温か焼が、一つの一貫した工程で行われることを特徴とする請求項 6～8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 (I) を行うときに、前記可融性金属塩が金属塩溶融物の形態で存在することを特徴とする請求項 6～9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

合成ガスを生成するための炭化水素含有化合物及び二酸化炭素の改質方法であって、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の触媒又は請求項 6～10 のいずれか一項に記載の方法により製造する触媒を使用し、前記改質方法を 500 ～ 1100 の温度で行うことを特徴とする改質方法。

【請求項 12】

前記方法を 2 bar ～ 70 bar の圧力下で行うことを特徴とする請求項 11 に記載の合成ガスを生成するための炭化水素含有化合物及び二酸化炭素の改質方法。

【請求項 13】

メタン含有量及び二酸化炭素含有量がそれぞれ 20 体積% ～ 45 体積%、水蒸気含有量が 0 体積% ～ 40 体積%、任意に水素含有量が 0 体積% ～ 40 体積% である供給流体を使用することを特徴とする請求項 11 と 12 のうちいずれか一項に記載の炭化水素及び二酸化炭素の改質方法。

【請求項 14】

二酸化炭素 / メタンのモル比が 0 ～ 1.5、及び／又は、水 / メタンのモル比が 2.0 未満であることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の炭化水素及び二酸化炭素の改質方法。

【請求項 15】

水素 / 一酸化炭素のモル比が 2 未満である合成ガスを製造することを特徴とする請求項 11 ～ 14 のいずれか一項に記載の炭化水素及び二酸化炭素の改質方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、触媒の製造方法及び炭化水素、好ましくは、高比率の二酸化炭素の存在下で、高いメタン含有量を有する供給ガスを改質する本発明の触媒の使用方法に関する。前記触媒を製造するために、ヒドロタルサイト含有出発材料を、可融性金属塩、好ましくは、硝酸ニッケルを含む塩と接触させ、均質混合をし、(a)熱処理段階及び(b)か焼(焼成)段階を受けさせる。

## 【背景技術】

## 【0002】

GB 1058757は合成ガス製造する炭化水素の改質をする触媒プロセス及びこの目的に好適な触媒について開示している。本発明の触媒の製造は、まず第一に、その後の工程で活性金属が充填されるスピネル化合物又はスピネル含有化合物を製造することを含む。好ましい実施形態においては、前記活性金属の適用は、溶融含浸法によって行われる。使用された前記スピネルは多孔性のマグネシウム・アルミニウムスピネル $MgAl_2O_4$ を含むことができ、前記溶融含浸法のための前記塩溶融物は硝酸ニッケル六水和物を含むことができると開示している。

10

## 【0003】

GB 1442172では、BASFは、水蒸気下でC2-C30-炭化水素からメタン含有ガスを製造するためのクラッキング触媒について開示している。前記触媒の製造においては、ニッケル含有ヒドロタルサイトからなる前駆体化合物が形成される。前記前駆体の形成は、必要に応じて、同時に又は連続して、ニッケル、マグネシウム及びアルミニウムを含む塩溶液から前記水酸化物が沈殿することによって行われる。アルカリ含有種は、水酸化物含有沈殿物を洗浄することで除去される。前記沈殿した混合金属水酸化物は乾燥され、か焼される。乾燥のために、80~180の温度が開示され、か焼のために、350~550の温度が開示されている。前記か焼に続いて、前記酸化ニッケルの大部分をニッケル金属に変えるため、前記触媒は300~500に加熱され、還元性雰囲気下にさらされる。ここでは還元剤として水素が使用される。

20

## 【0004】

“Catalysis Today”(113巻、3~4号、2006年4月15日、194~200ページ)において、Djaidja等は、ニッケル、マグネシウム及びアルミニウムを含む触媒は乾燥改質において首尾よく使用され得ることを開示している。

30

## 【0005】

Jacobs等は(“Catalysis Today”159巻、1号、2011年1月10日、12~24ページ、“Applied Catalysis B: Environmental”105巻、3~4号、2011年6月22日、263~275ページ)一連の様々な要素によって促進され得る高処理プロセスによるニッケル含有触媒の開発について報告している。乾燥改質のための前記触媒は、当業者に知られている沈殿方法によって製造された。Jacobsらはラントン又はセリウム及びジルコニウムのような希土類は、特に触媒活性を維持するための優れた促進剤であると報告している。

40

## 【0006】

Laosiripojanaらは、同様に、セリウムの添加のニッケル、マグネシウム及びアルミニウムを含む触媒に対する性能増大効果について報告している(“Chemical Engineering Journal”112巻、1~3号、2005年9月1日、13~22ページ参照)。

## 【0007】

Batiot-Dupeyrat等はニッケルとランタニドの複合体酸化物は乾燥改質に首尾よく使用され得ると報告している(“Catalysis Today”(107~108巻、30号、2005年10月30日、474~480ページ)。前記研究の結果は、反応条件下で、前記ニッケルが、ランタンとの複合体酸化物から滲み出(sweated out)、その後金属ニッケルのナノ微結晶を形成することを明らかにしている。

50

## 【0008】

Gennequin等は(“Catalysis Today Article in Press”Corrected Proof Note to usersdoi:10.1016/j.cattod.2011.01.029)、コバルト、マグネシウム及びアルミニウムのヒドロタルサイト様前駆体が、乾燥改質反応をする触媒として使用され得る材料に至ることを確立することができた。

## 【0009】

Daza等(“Fuel”89巻、3号、2010年3月、592～603ページ)は、同様に、ヒドロタルサイト様前駆体を利用して、ニッケル、マグネシウム、アルミニウム、及びセリウムを含み、乾燥改質での触媒として使用され得る材料となることを示すことができた。10

## 【0010】

US3436358は、改質反応をするニッケル、マグネシウム及びアルミニウムを含む触媒の製造方法について開示している。この方法においては、ニッケル、マグネシウム及びアルミニウムを含む触媒を得るために、まず第一に、マグネシウム含有スピネルが高温処理によって製造され、これはその後、融解した硝酸ニッケルで処理される。

## 【0011】

US3451949は、ニッケル、マグネシウム及びアルミニウムを含む触媒は、カリウムのようなアルカリ金属の添加によって促進され得る。

## 【0012】

EP2308594A2は、それぞれ1.0/1.0～2.0/0.3～0.6の比率のメタン、水、及び二酸化炭素から合成ガスを製造するニッケル含有触媒について開示している。Ce及び/又はZrを加えることで前記触媒の安定性の向上を実現した。前記実験例は、また、出発材料としてマグネシウム・アルミニウムヒドロタルサイトを使用する合成を開示している。担体としてのヒドロタルサイトが硝酸ニッケル水溶液に含浸され、前記水はその後、70℃で真空蒸発装置の中で除去される含浸方法が開示されている。EP2308594A2で開示された合成ガスの製造方法においては、使用された供給ガスは、水をメタン1molあたり最小含有量である1molを有し、前記方法は0.5～20atmの圧力下で行われる。EP2308594A2は、合成ガスを製造する前記触媒試験は10atmで行われた例を開示している。Mok等(“Studies in Surface Science and Catalysis”16巻、1983年、291～299ページ)は、ランタンのようなランタニドは、ニッケルとアルミニウムを含む改質触媒における促進剤として首尾よく利用され得る。改質反応におけるランタニド促進剤の優位な効果の他に、このように促進される触媒もまたメタン生成において優位な効果を有している。同様に、Gelsthorpe等(“Journal of Molecular Catalysis”25巻、1～3号、1984年7月、253～262ページ)は、ランタン及びセリウムはニッケル含有メタン生成触媒において首尾よく使用され得ることを報告している。2030

## 【0013】

他の著者はランタニドの促進効果について類似する結果を報告している。これらの著者は、Lansink Rotgerink等(“Applied Catalysis”45巻、2号、1988年、257～280ページ)、Lippens等(“Solid State Ionics”16巻、1985年6月、275～282ページ)、Borowiecki等(“Studies in Surface Science and Catalysis”119巻、1998年、711～716ページ)を含む。Ruoju等は、この効果はランタニドのような促進剤の存在下におけるより小さいニッケルの結晶子径に起因しているであろうということを開示している(“Studies in Surface Science and Catalysis”68巻、1991年、243～247ページ)。40

## 【先行技術文献】

1020304050

## 【特許文献】

## 【0014】

【特許文献1】GB1058757

【特許文献2】GB1442172

【特許文献3】US3436358

【特許文献4】US3451949

【特許文献5】EP2308594A2

## 【非特許文献】

## 【0015】

【非特許文献1】“Catalysis Today”(113巻、3~4号、2006年4月15日、194~200ページ) 10

【非特許文献2】“Catalysis Today”159巻、1号、2011年1月10日、12~24ページ、“Applied Catalysis B: Environmental”105巻、3~4号、2011年6月22日、263~275ページ

【非特許文献3】“Chemical Engineering Journal”112巻、1~3号、2005年9月1日、13~22ページ参照

【非特許文献4】“Catalysis Today”(107~108巻、30号、2005年10月30日、474~480ページ)

【非特許文献5】“Catalysis Today Article in Press”Corrected Proof Note to users doi:10.1016/j.cattod.2011.01.029 20

【非特許文献6】“Fuel”89巻、3号、2010年3月、592~603ページ

【非特許文献7】“Studies in Surface Science and Catalysis”16巻、1983年、291~299ページ

【非特許文献8】“Journal of Molecular Catalysis”25巻、1~3号、1984年7月、253~262ページ

【非特許文献9】“Applied Catalysis”45巻、2号、1988年、257~280ページ

【非特許文献10】“Solid State Ionics”16巻、1985年6月、275~282ページ 30

【非特許文献11】“Studies in Surface Science and Catalysis”119巻、1998年、711~716ページ

【非特許文献12】“Studies in Surface Science and Catalysis”68巻、1991年、243~247ページ

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0016】

本発明の目的の一つは、改良された方法及び、二酸化炭素の存在下で炭化水素の改質をする改良された触媒を提供することである。ここでは、前記触媒材料の合成は、まず第一に改良されるべきである。さらに、先行技術と比較して改良された触媒を使用すると同時に(When at the same time)前記改質方法は最適化されるべきである。さらに目的は、とりわけ、触媒を製造するための非常に環境に優しい方法を提供すること、及び、ごく少量の不純物しか有さない触媒が得られる製造方法を開発することである。

## 【0017】

ここで述べられた目的及びここで述べられていない他の目的は、可融性金属塩と出発材料を含浸することにより、水と二酸化炭素の存在下で炭化水素を改質して合成ガスを生成する触媒の製造方法であって、

(I) 可融性金属塩と微細化ヒドロタルサイト含有出発材料が接触する工程と、

(II) 前記可融性金属塩と前記ヒドロタルサイト含有出発材料を均質混合する工程と

(I I I) 前記可融性金属塩と前記ヒドロタルサイト含有出発材料の熱処理をし、好ましくは30～250の温度で、より好ましくは50～140の温度で、前記金属塩が金属塩溶融物の状態で存在する条件下で、前記混合物を加熱する工程と、

(IV) 低温か焼の持続時間が、好ましくは0.1時間～24時間であり、500未満の温度で、好ましくは250～500の温度で、前記混合物を低温か焼する工程と、

(V) 成形又はシェーピングする工程(molding or shaping)と、

(VI) 高温か焼の持続時間が、好ましくは0.1時間～24時間であり、500以上の温度、好ましくは500～1000の温度で高温か焼をする工程とを含む製造方法によって実現される。

10

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0018】

【図1】図1は、Ni/Mg/Al比が0.14/0.29/0.57である本発明に係る材料の2つのX線回折パターンを示す。前記回折パターン(a)はか焼された材料上で記録され、前記回折パターン(b)は、本発明に係る水蒸気改質方法において使用された後の材料上で記録された。

【図2】図2は、Ni/Mg/Al比が0.14/0.29/0.57である本発明に係る触媒のX線回折パターンを示す。前記回折パターンは、5°～80°の角度で記録された。

#### 【発明を実施するための形態】

20

##### 【0019】

好ましい実施形態においては、方法工程(IV)及び(VI)における前記か焼は、定められた加熱率及び/又は冷却率で行われる。好ましくは、前記加熱率及び/又は冷却率は毎分0.01～毎分10、より好ましくは毎分0.1～毎分5である。

##### 【0020】

前記方法の好ましい実施形態においては、前記シェーピング工程(V)の後にふるい分け工程が続く。

##### 【0021】

さらに好ましくは、前記金属塩フラクション(fraction)はニッケル塩、好ましくは硝酸ニッケル六水和物を含む。

30

##### 【0022】

前記ヒドロタルサイト含有出発材料は、定められた割合のマグネシウム及びアルミニウム、好ましくは少なくとも10mol%のマグネシウム及び少なくとも10mol%のアルミニウムを有する。

##### 【0023】

本発明はまた、炭化水素含有化合物及び二酸化炭素を改質して合成ガスを生成する触媒であって、

(I) 可融性金属塩及び微細化ヒドロタルサイト含有出発材料を接触させる工程と、

(II) 前記金属塩と前記ヒドロタルサイト含有出発材料を均質混合する工程と、

(III) 前記可融性金属塩と前記ヒドロタルサイト含有出発材料の熱処理をし、好ましくは30～250の温度で、より好ましくは50～140の温度で、前記金属塩が溶融物の状態で存在する条件下で、前記混合物を加熱する工程と、

40

(IV) 低温か焼の持続時間が好ましくは0.1時間～24時間であり、500未満の温度、好ましくは250～500の温度で前記混合物を低温か焼する工程と、

(V) 成形及びシェーピングする工程と、

(VI) 高温か焼の持続時間が好ましくは0.1時間から24時間であり、500以上の温度で、好ましくは500～1000の温度で、前工程で得られた前記混合物を高温か焼する工程

によって得られる触媒である。

##### 【0024】

50

この結果、改良された高温での焼結安定性及び改良された炭化挙動の両方に反映された、改良された特性プロフィールを有する触媒となる。

#### 【0025】

本発明の製造方法は、沈殿法に基づく製造方法よりも優位である。本発明の方法は、大した量のプロセス水しか形成しないか、又は本発明の方法は、全くプロセス水を形成しないような方法で行われることも可能である。同時に、プロセス水の形成を回避することができるので、沈殿剤もまた節約され得る。沈殿剤と関連する問題、すなわち汚染が生じることは妨げられ得る。

#### 【0026】

本発明の触媒の合成に関して、非常に電気効率がよく、ほとんど水を含まない製造方法であるため環境に優しい方法が提供されることを強調すべきである。 10

#### 【0027】

使用された前記ヒドロタルサイト含有担体、好ましくはヒドロタルサイトの総孔容量に対して、使用された水の量は、前記担体の総孔容量の好ましくは100%以下、より好ましくは90%以下、さらにより好ましくは70%以下、より好ましくは50%以下、さらにより好ましくは40%以下、特に好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下である。本発明のさらに好ましい実施形態においては、前記合成に必要な水は、この場合、単に、前記塩の水和作用の水によって供給されるので、前記触媒は水を加えずに製造され得る。

#### 【0028】

さらに、高い金属含量又は前記担体酸化物上の金属含有相の析出又は前記担体酸化物の前駆体である材料上の沈殿もまた、本発明の方法によって実現され得る。 20

#### 【0029】

本発明の方法は炭化安定活性組成物を製造することを可能にする。前記活性組成物は、メタン又は水対炭素の比（水蒸気対炭素の比）が10対3である、高メタン濃度を有するガスの水蒸気改質に適している。本発明の活性組成物は、特に、水対炭素の比が3未満、好ましくは2未満、非常に特に好ましくは1未満で安定して作用され得る。

#### 【0030】

本発明の方法は、メタン又は高いメタン濃度を有するガスの水蒸気改質のような典型的な処理(application)に加えて、二酸化炭素を移入(import)もさせる炭化安定活性組成物を製造することを可能とする。前記触媒は、メタンと二酸化炭素の比が3以下、好ましくは2以下、非常に特に好ましくは1以下で、特に安定して作用され得る。前記触媒は、水蒸気と炭素の比が3未満、好ましくは2未満、非常に特に好ましくは1未満（二酸化炭素移入の場合、前記炭素はメタンと二酸化炭素の合計として計算される）のときは安定して作用され得る。 30

#### 【0031】

従来の触媒の場合と同様に速い炭化をさせるが、炭素含有フィード(feed)を使用する水蒸気改質における触媒の作用は、同じように本発明の方法に包含される。そのようなフィードは、例えば、エタノール、特にバイオエタノール、ナフサやディーゼルのような石油誘導体、生体の熱分解又は、化石炭素含有資源又は、排ガス又は、コークス化工場からの油のような使用から生じる油になり得る。 40

#### 【0032】

本発明の方法は、高い一酸化炭素含有量を有する合成ガスを製造することを可能にし、前記方法によって得られた前記合成ガスは、H<sub>2</sub> / CO比が2.5未満、特にH<sub>2</sub> / CO比が1.5未満である。本発明の方法に使用される前記供給ガスは炭化水素、二酸化炭素及び水を含む。好ましいのは、炭化水素として高比率のメタンと二酸化炭素を含む炭化水素含有供給ガスを使用することであり、特に好ましいのは、メタンと二酸化炭素の比率の合計が、全ガス流体に対して80%を超えることである。二酸化炭素及び水素とは別に、前記供給ガスは同様に、一酸化炭素及び水素のような成分を含み得る。

#### 【0033】

10

20

30

40

50

前記混合方法及び本発明の方法により、結果として生じるヒドロタルサイト含有出発材料と前記金属塩との結合は、前記骨格構造への活性成分の適用及び導入に関しては極めて効果的である。

#### 【0034】

理論的な検討によって本発明を制限しようとせずに、本発明の触媒の形成についての次の説明は、形成メカニズムの構造研究（すなわち、500以下）の温度で、前記ヒドロタルサイト含有出発材料と前記ニッケル含有硝酸塩溶融物に本発明に係る処理をすることによって前記材料のナノ構造を形成するに至る。）に基づいて、もっともらしく見える。マグネシウムは予め形成された層状の炭素含有前駆体材料から浸出される。ニッケルと共に、ペリクレース-ブンゼナイト構造を有するナノ結晶混合結晶相  $Ni_xMg_{(1-x)}O$  は、前記ヒドロタルサイトから形成される。さらに、部分的にアモルファスであり、比較的高い焼成温度でのみ粒子がナノ結晶となる結晶スピネルに変形される、Mgスピネル相及びアルミニウム酸化物相が形成される。  
10

#### 【0035】

最大1000で、100nm未満であり、好ましくは70nm以下であり、特に好ましくは、40nm以下であって、焼結及び炭化プロセスに高い耐性を有するニッケル結晶を有する、結晶が得られる。前記材料のナノ構造は、その触媒特性の点で特に優れている。特に、本発明に係る材料は、高い二酸化炭素濃度を有するガス流体を改質することに特に好適である従来技術と比較して、優れた触媒であることがわかっている。  
20

#### 【0036】

本発明の好ましい実施形態においては、前記触媒担体は、ニッケルとマグネシウムの混合酸化物相を密接に接触しているマグネシウムスピネルを含む。この触媒又は本発明に係る触媒前駆体においては、前記ニッケル含有相及び前記スピネル含有相の両方とも、非常に小さな結晶子径である。前記スピネル含有相の場合、結晶子径の平均は00nm未満、好ましくは70nm以下、特に好ましくは40nm以下である。  
20

#### 【0037】

本発明のさらに好ましい実施形態においては、本発明の触媒の相成分は、 $43.15^\circ \pm 0.15^\circ 2$  (2シータ) ( $d = 2.09 \pm 0.01$ )での回折反射強度が $44.83^\circ \pm 0.20^\circ 2$  (2シータ) ( $d = 2.02 \pm 0.01$ )での回折反射強度以下であり、より好ましくは、 $43.15^\circ \pm 0.15^\circ 2$  (2シータ) ( $d = 2.09 \pm 0.01$ )での回折反射強度が、 $44.83^\circ \pm 0.20^\circ 2$  ( $d = 2.02 \pm 0.01$ )での回折反射強度以下であり、さらにより好ましくは、2つの回折反射  $I_{(43.15^\circ)} / I_{(44.83^\circ)}$  の強度比が $0.3 \sim 1.0$ 、好ましくは $0.5 \sim 0.99$ 、さらにより好ましくは、 $0.6 \sim 0.97$ 、特に好ましくは、 $0.7 \sim 0.92$ であることによって特徴づけられる。本発明に係る触媒の回折パターン ( $5 \sim 80^\circ 2$ ) の説明の記述は図2に記されている。  
30

#### 【0038】

本発明の触媒材料における少量のNiスピネル相、或いはNiOも、また、前記触媒前駆体材料の存在は除外されない。しかしながら、Niスピネル相が本発明の前駆体材料に存在するならば、これは、前記触媒の本発明に係る方法の高圧高温で変形されるであろうと想定され得る。  
40

#### 【0039】

本発明の方法は、30～250の温度で金属塩融解物として存在し、改質触媒として触媒活性を示す触媒になる全ての活性金属をヒドロタルサイト又はヒドロタルサイト含有出発材料に適用されるのを可能とする。好ましい実施形態においては、促進剤は前記金属塩融解物及び/又はさらに担体酸化物に加えることができ、孔形成剤又は結合剤は、前記ヒドロタルサイト含有出発材料に加えて、前記合成システムに導入され得る。

#### 【0040】

本発明の触媒を製造するために、好ましいのは、溶解中に分解せず、その場合、前記溶解が動力学的に大いに抑制される金属塩を使用することである。そのような金属塩の例は  
50

、特に、硝酸塩、亜硝酸塩、ハロゲン化物、塩素酸塩、臭素酸塩、ヨウ素酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩である。特に好ましいのは、硝酸塩、亜硝酸塩及び、硝酸塩及び亜硝酸塩を含む塩融解物である。前記融解物に、例えば尿素やエチレングリコールのような特定の添加剤を追加することが包含される。

#### 【0041】

前記可融性金属塩は、カチオン種として、例えばNa、K、Ca、Mg、Sr、Ba、Al、La、Y、Mo、W、Nb、Zr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、プラチナ金属及び/又はCeを含み得る。特に、可能なアニオン種は、硝酸塩及び亜硝酸塩のような窒素含有アニオンである。しかしながら、ハロゲン、硫酸塩及び亜硝酸塩及び当業者に公知の他の無機若しくは有機アニオンのような他のアニオンは、原則として使用され得る。好ましくは、前記金属塩は少なくとも一種のニッケル含有又はコバルト含有成分、好ましくは、例えば、六水和物のような、硝酸ニッケル水和物又は硝酸コバルト水和物を含む。10

#### 【0042】

本開示で使用されるヒドロタルサイト含有出発材料の語は、重要成分として少なくとも一種のヒドロタルサイト様化合物を含み、任意に酸化物添加剤及び/又は二次成分を含み得る使用された材料のことを意味する。前記ヒドロタルサイト様化合物及び前記酸化物添加剤の総割合は、50質量%を超える。好ましくは70質量%を超える。特に好ましくは、90質量%を超える。ヒドロタルサイト様化合物及び酸化物添加剤に加えて、前記ヒドロタルサイト含有出発材料は、例えば、金属塩を含み、例えば、3価の前記金属濃度を2価の金属塩に適合するために供給する二次成分も含み得る。そのような二次金属塩成分は10質量%以下、好ましくは5質量%以下の量で存在する。20

#### 【0043】

ヒドロタルサイト様化合物は、ポリカチオンで構成され、層状構造を有する2価及び3価金属の混合水酸化物である。ヒドロタルサイト様化合物はまた、文献にはアニオン性粘土、層状複水酸化物(=LDHs)、ファイトネヒト(Feitknecht)化合物又は二重層構造として言及されている。使用され得る2価の金属は、例えば、Mg、Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Ca及びFeからなる群より選択される金属であり、使用され得る3価の金属は、例えば、Al、Fe、Co、Mn、La、Ce及びCrからなる群より選択される金属である。30

#### 【0044】

好ましい実施形態においては、前記ヒドロタルサイト様化合物はヒドロタルサイトである。本発明の方法に使用されるヒドロタルサイトは、好ましくは、2価の金属としてのマグネシウム及び3価の金属としてのアルミニウムを含む。使用されるヒドロタルサイトの金属は、好ましくは、主にマグネシウム及びアルミニウムを含む。

#### 【0045】

前記酸化物添加剤もまた、混合物、好ましくは、アルミニウム含有化合物を含む混合物になり得る。そのようなアルミニウム含有酸化物添加剤の例は、とりわけ、ギブサイト、ペーマイト及び擬ペーマイトである。そのような酸化アルミニウム、水酸化物又は酸化物水和物の一般的な含有量は、酸化アルミニウム(例えば $Al_2O_3$ )を基にして計算すると、30質量%~95質量%になり得る。これは、全金属の26mol%~84mol%に対するアルミニウムのモル比に対応する。特に好ましいのは、酸化アルミニウムを基に計算された50質量%~80質量%である。これは、全金属の44mol%~70mol%に対するアルミニウムのモル比に対応する。非常に特に好ましいのは、酸化アルミニウムを基に計算された60質量%~75質量%である。これは全金属の53mol%~66mol%に対するアルミニウムのモル比に対応する。40

#### 【0046】

前記ヒドロタルサイト様化合物及び前記酸化物添加剤はまた、非常に均質な混合を示す。

#### 【0047】

10

20

30

40

50

そのような混合は、例えば、ヒドロタルサイト様と水酸化アルミニウム含有粉末の物理的な混合によって生じ得る。例えば、粉末混合はミキサーのような好適な産業用機器によつて行われ得る。そのような混合方法は当業者に知られている。さらなる可能性は、好適な分散媒中で、前記ヒドロタルサイト様粉末と水酸化アルミニウム含有粉末を混合することである。分散媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール及び／又はブタンジオールのようなアルコール、アセトン又はメチルエチルケトンのようなケトンを使用することができる。前記分散媒は、混合物として存在し、界面活性剤のような表面活性剤を含むことも可能である。そのような界面活性剤の例は、とりわけ、ポリエチレングリコール、メルソレート(Mersolates)、カルボン酸塩、C T A B のような長鎖アンモニウム化合物である。

10

## 【0048】

均質混合を実現する他の可能な方法は、ヒドロタルサイト様と水酸化アルミニウム含有物質の混合物の沈殿反応による直接合成である。そのような方法は、とりわけ、D E 1 9 5 0 3 5 2 2 A 1 で記載されるように、多くの可能な構成を許す感水性の前駆体の加水分解によって行われ得る。ヒドロタルサイト含有物質と水酸化アルミニウム含有物質の混合物の他の代わりの製造方法は、水媒体からの沈殿反応を基にして行われ得る。例えば、炭酸塩含有沈殿物又は、金属塩又は金属水酸化物の好適な前駆体溶液の圧力下で作用させることができる二酸化炭素含有ガス混合物を使用することができる。

## 【0049】

本発明の目的のために使用されるヒドロタルサイト含有出発材料の例は、P u r a l M G ( P u r a l M G 5 から P u r a l M G 7 0 が市販されており、P u r a l M G 7 0 は水酸化アルミニウムを加えていないM g - A 1 ヒドロタルサイトである。) の商号で販売されているS a s o l からの製品である。マグネシウム及びアルミニウム含有ヒドロタルサイトと他の炭酸塩、水酸化物又はヒドロキシリ炭酸塩との均質混合もまた、本発明によつて包含される。

20

## 【0050】

好ましいのは、本発明の方法のために、特に高純度を有するヒドロタルサイト又はヒドロタルサイト様化合物を使用することである。本発明の方法において特に好ましく使用されるこれらのヒドロタルサイト様化合物の製造方法は、J . P . v a n B e r g e 等による D E 1 9 5 0 3 5 2 2 A 1 によって開示されている。

30

## 【0051】

D E 1 9 5 0 3 5 2 2 A 1 によると、前記ヒドロタルサイト又はヒドロタルサイト様化合物は水を用いた金属アルコキシドの加水分解と、その後の沈殿物として得られる加水分解物の乾燥によって形成される。前記金属アルコキシドは1価アルコール、2価アルコール及び／又は3価のアルコールと一種以上の2価の金属及び／又は3価の金属の反応によつて形成される。加水分解のために使用される水は、好ましくは水酸化物アニオン、有機アニオン、特にアルコキシド、アルキルエーテル硫酸塩、アリールエーテル硫酸塩及びグリコールエーテル硫酸塩及び無機アニオン、特に炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩及び／又はポリオキシ金属酸塩からなる群から選択される可溶性アニオンを含む。アンモニアは好ましくは対イオンとして使用される。

40

## 【0052】

前記触媒の製造のための出発材料として特に好適であり、金属アルコキシドの加水分解によって調整されるヒドロタルサイト含有材料として、P u r a l M G 5 、P u r a l M G 2 0 、P u r a l M G 3 0 、P u r a l M G 5 0 、P u r a l M G 7 0 の商号でS a s o l から入手し得る材料について言及できる。前記メーカーによって提供される情報によると、前記製品名の中の数値は、前記製品中に存在するM g O の質量%である。1 0 0 % の全質量を得るために、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の質量による割合を、M g O の質量による割合に加えなければならない。注意されるべきことは、ここでの数字は酸化物に基づいているが、前記サンプルはまた水酸化物基や水も含むことである。他のM g O とA l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の比を有する材料を入手することも可能である。特に、低いマグネシウム含有量を有する製品又は材

50

料においては、これらがマグネシウム - アルミニウム含有ヒドロタルサイトだけを含むのではなく、微細化水酸化アルミニウム又は酸化物水和物の割合も含むことが可能である。

#### 【0053】

特に好ましいヒドロタルサイト含有出発材料、すなわち Pural MG 30 は、例えば、

ヒドロタルサイト（すなわち、組成  $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$  又は  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  を有する構成要素）とベーマイトの混合物を含み、前記混合物は、総体的な  $Al_2O_3 / MgO$  の比が 70 質量% 近くから 30 質量% である。ここで使用される前記製品の商号にあるこの番号は、方解石材料に関連し、この特に好ましい例においては、前記出発材料は約 55 質量% のベーマイト含有量を有することを意味している。10

#### 【0054】

本発明の製造方法における前記出発材料の成分として特に好ましいヒドロタルサイトの代わりに、出発材料として、他の金属水酸化物又はヒドロキシ炭酸塩を使用することも可能である。特に好ましいのは、ヒドロタルサイト及びヒドロタルサイト様化合物のような同じ合成方法によって製造され得るものである。

#### 【0055】

本発明の目的にとって、前記ヒドロタルサイト含有出発材料が好ましい  $Al / Mg$  比を有することも重要である。その中に含有された酸化物に関する（強熱された形態で）、前記ヒドロタルサイト含有出発材料の成分の記述において、好ましいアルミナ / マグネシア比（すなわち、 $Al_2O_3 / MgO$  比）は質量を基にして 0.5 ~ 2.0 であり、質量を基にした 1 ~ 1.0 のアルミナ / マグネシア比がより好ましい。20

#### 【0056】

好ましい  $Al / Mg$  比は、モルを基準として 1.5 ~ 2.5 であり、モルを基準とした 1.7 ~ 2.3 の  $Al / Mg$  比はより好ましい。好ましいヒドロタルサイト含有出発材料は、500 より高い温度での高温か焼によって、好ましくは、かなりの割合で変わることができ、又は実質的に完全に、スピネル又はスピネルに関連した構造又はそのような構造の相混合物を有する材料に変わるべきである。

#### 【0057】

本発明の他の重要な側面は、前記ニッケル種と前記担体前駆体成分が密接に接触し、前記ニッケル種に予想外に優れた安定性をもたらす、前記ヒドロタルサイト含有出発材料と前記可融性金属塩との非常に均質な混合することである。か焼後、これは上記のように  $Ni_xMg_{(1-x)}O$ 、ここで  $x = 0.3 ~ 0.7$ 、好ましくは  $0.4 ~ 0.6$  の組成を有する混合酸化物相となる。（ $x = 0.3 ~ 0.7$  のモル範囲は約 44 質量% ~ 81 質量% の  $NiO$  の含有量に相当し、 $x = 0.4 ~ 0.6$  の場合は、 $NiO$  含有量は 55 質量% ~ 73.5 質量% である。）さらに、 $Ni$  スピネルの一定の比率は、か焼後の XRD 分析によって検出され得る。30

#### 【0058】

前記 XRD の結果は前記混合酸化物相  $Ni_xMg_{(1-x)}O$  において  $Mg$  種の消耗が生じていることを示している。前記  $Mg$  種は前記  $Ni$  スピネルにおいて  $Ni$  種に置き換わっている。本発明の制限を構成しない可能な説明は、前記アルミニウムの割合は、高温でさえも酸化アルミニウム水和物として存在し続けることであろう。高温での還元的条件下で、そのとき放出された前記マグネシウムが、マグネシウム - アルミニウムスピネルを形成するために前記酸化アルミニウム水和物と反応する中で、前記混合酸化物相  $Ni_xMg_{(1-x)}O$  から金属ニッケルの脱離が起こり得る。40

#### 【0059】

前記ヒドロタルサイト含有出発材料  $M_{HT}$  中の金属種と前記塩融解物  $M_s$  中の金属種のモル比に関しては、前記金属のモル比  $M_{HT} / M_s$  は常に 1 より大きい。モル比  $M_{HT} / M_s$  は、好ましくは 1.5 ~ 1.5 であり、より好ましくは 1.0 ~ 3 である。好ましいモル比の使用は、前記成分の良好に混合し、前記ヒドロタルサイトを均質にコーティングする50

ための条件を確保し、このように本発明に係る金属のナノ構造（特に、高分散、微細化された前記ニッケルの性質、微細化された前記Mgスピネルの性質）を確保するために重要なである。

#### 【0060】

好ましい実施形態においては、前記粉上のヒドロタルサイト含有材料は前記可融性金属塩と接触する前に加熱され、前記金属塩と接触された状態の温度は、30～250、好ましくは50～140である。

#### 【0061】

前記金属塩を融解するのに必要な温度は、それぞれの場合で使用される前記金属塩又は金属塩混合物の特性に依存する。本発明の方法に特に好適な金属塩の融点は、30～250である。10

#### 【0062】

本発明の方法の好ましい実施形態の一つにおいては、前記ヒドロタルサイト含有出発材料は、前記金属塩融解物を接触される。前記ヒドロタルサイトと接触し混合している間に、前記金属塩融解物が凝固するのを抑えるために、前記金属塩を、それぞれの場合で使用される前記塩又は塩混合物の融点の温度よりも少なくとも10高い温度に、好ましくは20高い温度に予熱することが有効である。

#### 【0063】

前記融解物と前記粉末が接触するための処理パラメータを選択するときには、ヒドロタルサイトの結晶水及び前記金属塩の結晶水が蒸発することを考慮しなければならない。この蒸発は前記温度、前記ガス変換、前記ガス体及び前記方法の長さに依存する。前記混合物が均質化する前に、そのとき前記塩又は前記ヒドロタルサイトの分解が起こり得るので、前記結晶水の完全な蒸発は望み得ない。ヒドロタルサイト含有材料といまだ均質に混合されていない前記融解物の凝固範囲は、反対に、前記固体のヒドロタルサイト含有出発材料上の前記金属種の分散の均質性に影響をする。20

#### 【0064】

接触の持続時間は非常に短くあるべきであり、すなわち、好ましくは30秒以内である。混合中に金属塩又は前記ヒドロタルサイト含有出発材料の分解を抑えるために、前記ガス体は好ましくは、一定の割合の水を含むべきである。ここでは水蒸気の含有量は、例えば、0体積%～10体積%になり得る。30

#### 【0065】

前記塩融解物が自由に凝固するのを避けるために、前記塩融解物と接触される前に、前記ヒドロタルサイト含有出発材料を前記塩融解物の温度とほぼ一致する温度に加熱することが有効である。

#### 【0066】

##### I. 金属塩との接触及び金属塩とヒドロタルサイトの混合

前記ヒドロタルサイト含有出発材料と前記金属塩との接触の工程はいかなる制限の対象とならないことを初めに指摘されなければならない。しかしながら、たくさんの有効な接触の実施形態が以下に示されている。

#### 【0067】

例えば、前記ヒドロタルサイト含有出発材料は、はじめに前記粉末状金属塩と、後者が融解される前に、前記塩の融点よりも低い温度で結合され、混合される。前記物質は、初めは冷たい部分が混合(combined cold)している。前記の結合及び混合は多くの工程又は一工程で行われ得る。

#### 【0068】

本発明の方法の他の好ましい実施形態においては、前記粉末状のヒドロタルサイト含有出発材料が容器の中に置かれ、前記固体を攪拌しながらそれに前記金属塩融解物が加えられる。前記融解物は多数の工程又は一工程で少しづつ前記ヒドロタルサイトに加えられ得る。

#### 【0069】

10

20

30

40

50

なお、他の同様に好ましい実施形態においては、前記金属塩が、その後融解される前に、前記ヒドロタルサイト含有出発材料は初めに前記金属塩に被覆される。ここでは、例えば、始めに前記ヒドロタルサイト含有出発材料を水中に懸濁させ、それを金属塩溶液と合わせることができる。前記ヒドロタルサイト含有出発材料と前記金属塩溶液の混合物は懸濁液を形成し、それは例えば、噴霧乾燥によって乾燥され得る。

#### 【0070】

前記可融性金属塩と前記ヒドロタルサイト含有出発材料の均質混合を確実にするために、互いに接触されている前記成分は混合され、機械的混合要素によって均質化されなければならない。ミキサーとしては、例えば、パワーミキサー、タンブラー、ニーダー等を使用することができる。混合するための好適な産業手段は当業者に知られるべきである。前記混合工程の持続時間は、好ましくは2分以上、より好ましくは10分以上、さらにより好ましくは30分以上である。10

#### 【0071】

工程(ⅠⅠ)による混合と工程(ⅠⅢ)による熱処理は、好ましくは同時に行われる。混合されるべき材料は、好ましくは、前記塩融解物が凝固し、結晶化するのを防ぐために混合工程中に加熱される。

#### 【0072】

##### I I . 前記触媒を製造するための更なる方法工程

(a) 金属塩とヒドロタルサイトの均質化された混合物は低温か焼される。前記低温か焼は、0.1時間～24時間の間100～500の温度で前記均質化された混合物を熱処理することによって行われる。前記材料は、好ましくは制御された加熱率を使用して加熱される。加熱率は、好ましくは20／分未満、好ましくは10／分未満、より好ましくは5／分未満である。20

#### 【0073】

前記低温か焼後に得られた材料は微粉末又は粗く粒子状の遊離した材料として存在し得る。遊離した粒子状の触媒として、前記材料を使用するためには、成形工程が必要となり得る。成形工程として、例えば、粉碎又は製粉することを行うことができる。非常に粗く粒子状の遊離した材料のさらなる工程は、ことによると、その後の高温か焼において、前記材料に逆効果を及ぼし得る。

(b) 低温でか焼された材料は、成形材料を得るために、好ましくは、成形工程を施される。この成形工程は次の工程の一つ以上を含み得る。30

#### 【0074】

(b . I) 圧縮、(b . I I) 粉碎、(b . I I I) 篩分け及び／又は(b')錠剤化さらに異なる工程においては、前記成形工程は押し出し工程である。前記融解含浸された触媒の成分は、例えば所望の成形体を得るために、追加された添加剤とともに押し出し機によって処理される。押し出しによる成形工程が使用されたときは、低温か焼(Ⅳ)の方法工程は行われる必要はないと考えられる。前記工程は、高温か焼工程の形で、押し出しの後のみに起こる前記か焼と共に行われ得る。一般的に低温か焼は押し出しの前に行われる。

#### 【0075】

(c) 前記成形材料は、常に高温か焼工程を受けなければならぬ。前記高温か焼の目標温度は500以上、好ましくは500～1000、より好ましくは700～1000である。前記高温か焼、すなわち目標温度での前記試料の加熱の持続時間は、0.1時間～24時間である。40

#### 【0076】

(d) 前記高温か焼は酸素含有大気、好ましくは空気の存在下で行われ得る。前記試料の前記目標温度への加熱は、好ましくは制御された加熱率を使用して、好ましくは20°／分未満、より好ましくは10／分未満で行われる。

#### 【0077】

本発明の触媒の製造においては、前記製造方法の少なくとも個々の工程が連続的に行わ50

れることが好まれ得る。例えば、特に好ましいのは、連続的に運転されている回転式管炉内で前記低温か焼が行われることである。

#### 【0078】

特に好ましい実施形態の一つにおいては、本発明は触媒及び不均一反応の触媒のための方法を提供する。前記不均一反応は、好ましくは、合成ガスを生成するためのメタン、二酸化炭素及び水の反応であり、前記合成ガスは、少なくとも3つの相、ニッケル・マグネシウム混合酸化物、マグネシウムスピネル及び酸化水酸化アルミニウム(aluminum oxide hydroxide)を含み、前記ガス中、前記ニッケル・マグネシウム混合酸化物の平均結晶子径は100nm以下、好ましくは70nm以下、より好ましくは40nm以下であり、前記マグネシウムスピネル相の平均結晶子径は100nm以下、好ましくは70nm以下、より好ましくは40nm以下であり、ニッケルの割合は7mol%～28mol%、マグネシウムの割合は8mol%～26mol%、アルミニウムの割合は50mol%～70mol%であり、前記BET比表面積は10m<sup>2</sup>/g～200m<sup>2</sup>/gである。10

#### 【0079】

また本発明の触媒の実施形態で特に好ましいのは、ニッケルの割合が6mol%～30mol%であり、マグネシウムの割合が8mol%～38mol%、好ましくは23mol%～35mol%である。アルミニウムの割合は、好ましくは50mol%～70mol%である。

#### 【0080】

特に高性能な触媒及びこのように特に好ましい本発明の実施形態は、前記触媒の物理化学的特性が特定の値を有するときのみ得られることを強調されるべきである。20

#### 【0081】

好ましい実施形態においては、XRDによる相組成、BET比表面積、多孔構造、平均孔径及び/又は突き固め密度(tamped density)からなる群から選択される本発明の触媒の物理化学的特性は、好ましい値を有している。

#### 【0082】

特に好ましい触媒の相組成は、43.15°±0.15°2(2シータ)(d=2.09±0.01)での回折反射強度は、44.83°±0.20°2(d=2.02±0.01)での回折反射強度以下であり、43.15°±0.15°2(2シータ)(d=2.09±0.01)での回折反射強度は、より好ましくは44.83°±0.20°2(d=2.02±0.01)以下であり、2つの回折反射の強度比I<sub>(43.15)</sub>/I<sub>(44.83)</sub>は、さらにより好ましくは0.3～1.0、好ましくは0.5～0.99、より好ましくは0.6～0.97、特に好ましくは0.7～0.92であることによって特徴づけられる。14/29/57であるNi/Mg/Alのモル比を有する本発明に係る触媒の回折パターン(5°～80°2)は、図2中に例として示されている。30

#### 【0083】

前記触媒の特に好ましい実施形態は、BET比表面積が10m<sup>2</sup>/g～200m<sup>2</sup>/g、好ましくは15m<sup>2</sup>/g～150m<sup>2</sup>/g、より好ましくは20m<sup>2</sup>/g～100m<sup>2</sup>/g、さらにより好ましくは30m<sup>2</sup>/g～80m<sup>2</sup>/g、非常に特に好ましくは30m<sup>2</sup>/g～78m<sup>2</sup>/g、特に30m<sup>2</sup>/g～76m<sup>2</sup>/gである。BET法による特定の表面積の測定はDIN66131に従って行われた。40

#### 【0084】

さらに好ましい本発明の触媒は、少なくとも2峰性孔構造を有し、好ましくは3峰性孔構造を有する。前記触媒(粉碎された材料のフラクションが0.5nm～1.0nm)の孔構造の特徴付けはDIN66133に従って行われる水銀圧入法によって影響される。ここでは、少なくとも2峰性の孔構造はメソ孔(孔径が4nm～40nmである)とマクロ孔(孔径が30nm～120nmである)を含む。さらに、前記触媒はまた、さらに好ましい実施形態においては、孔径が、例えば100nm～2000nmであるマクロ孔を有することができる。前記触媒の好ましい実施形態においては、平均孔径(平均孔サイズ50

)は15nmより大きく、より好ましくは18nmより大きく、特に、20nmより大きい。

#### 【0085】

さらに、前記触媒の好ましい実施形態はまた、好ましくは1500g/1未満、より好ましくは1350g/1未満、さらにより好ましくは1100g/1以下の特徴的な突き固め密度(tamped density)を有する。前記特徴的な突き固め密度(tamped density)の測定は、JELからのタンピング体積計STAV2003によって行われた。触媒の0.5nm~1.0nmの粉碎された材料断片が前記測定に使用された。

#### 【0086】

さらなる方法工程においては、前記のか焼された触媒は、少なくとも一部の金属種、好ましくはニッケルを減少させるために、加熱されている間還元性ガス雰囲気下にさらされる。還元性ガス雰囲気下でのこの熱処理は、好ましくは、前記触媒プロセスが行われる同じ反応内で行われる。

#### 【0087】

特に、本発明の触媒は、合成ガスを製造する本発明の方法のために還元的な前処理をせずに使用され得ることも知られている。前記プロセスの開始において水素を使用する処理工程は省略され得るというこの結果は注目すべきであり、結果として、プロセス経済性が向上され得る。主要部分のニッケル又は活性金属が、酸化物の形態の中に存在しているとを想定してもよい。

#### 【0088】

##### I II . 二酸化炭素の存在下でのメタンの改質方法

一般的に、前記メタンの改質は、前記触媒が管式反応器の中に入れられる連続したプロセスで行われる。この文脈において、前記還元工程にとって、前記改質を行うために前記触媒が使用されるのと同じ管式反応器内で行われることが有効である。

#### 【0089】

前記改質は、2bar~70barの圧力、500~1100の温度で行われる。前記方法を行うときの圧力は、好ましくは5bar~70bar、より好ましくは10bar~40bar、さらにより好ましくは20bar~40barである。前記改質方法の有効な実施形態においては、前記触媒はコンディショニング(調整)されている。前記コンディショニングは、前記触媒が前活性化されることによって定められた始動手順である。前記触媒材料は、前記活性金属の焼結及び前記触媒上への炭素質材料の堆積が抑制され又は除外され得ることにより、ナノ構造を形成する。

#### 【0090】

本発明の重要な側面はまた、非常に高い二酸化炭素含有量を有し、同時に小さな割合の水蒸気を有する供給ガスの反応のための高圧プロセス(圧力は20bar以上)に関する。そのような作用モードが可能であり、前記触媒上に炭素質の堆積が生じることがないことは、驚くべきことであり予想外であることもまたここでは、強調されるべきである。少量の水蒸気は、プロセス経済性が非常に大幅に向上されるのを可能にし、それは前記ニッケル含有触媒にとって、特に予想外である。

#### 【0091】

さらに、前記結果は、H<sub>2</sub>/COが2.0以下である水素と一酸化炭素のモル比という点で、有利な化学量論的な組成を有しており、さもなければ自己熱型改質及び部分酸化によってのみ実現されるという生成物流である。

#### 【0092】

コンディショニング中、本発明の前記触媒は、始めに水蒸気及び/又は水素を高割合で有するメタン含有ガス流にさらされる。ここでは、前記触媒は700の温度まで加熱される。

#### 【0093】

その後の工程においては、先ず減少し、その後停止する水蒸気の同時導入に伴い、二酸化炭素が供給ガスに加えられ、続いて水素が加えられる。。

10

20

30

40

50

## 【0094】

前記供給ガス流は、要求されるプロセスに必要な化合物、すなわち  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  を含む。

## 【0095】

前記触媒の温度は前記コンディショニング温度から前記プロセス温度に上昇され得る。前記プロセス温度は、好ましくは 700 ~ 1100 である。前記プロセス温度の上限は、前記プロセスのために使用されるスチール製の反応器の耐熱性に課されている。前記プロセス温度の上限は、好ましくは 950 ~ 980 である。

## 【0096】

前活性化のための供給流体の有効な構成要素は、メタン及び二酸化水素の各メタン及び二酸化炭素の各 30% ~ 45%、5% ~ 40% の水素、5% ~ 15% の水を含む。(さらに、前記流体はまた、他の構成要素、例えば、内部標準として機能するアルゴンガスを含み得る。)

## 【0097】

本発明の方法の特に有利な実施形態においては、前記触媒の前活性化のための供給流体の構成要素は、メタン及び / 又は二酸化炭素の各 25% ~ 50%、5% ~ 50% の水及び / 又は 5% ~ 40% の水素を含む。(さらに前記供給流体は他の構成要素、例えば、内部標準として機能するアルゴンを有することもできる)

## 【0098】

本発明の触媒は、 $\text{CH}_4$  と  $\text{CO}_2$  の反応のための高効率を有している。水素と一酸化炭素のモル比の点で、有利な化学量論的組成を有する生成物流が得られる。 $\text{H}_2 / \text{CO}$  の比が 2 未満、特に好ましくは 1.5 未満、特に 1.2 未満が有利であると考えられる。

## 【0099】

本発明の改質方法の好ましい作用モードにおいては、 $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  のモル比は 0 ~ 1.5、好ましくは 0.3 ~ 1.4、より好ましくは 0.5 ~ 1.3、より好ましくは 0.7 ~ 1.2 である。

## 【0100】

さらにまた、好ましいのは、 $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$  のモル比が 2.0 以下、より好ましいのは 1.5 以下、さらにより好ましいのは 1.0 以下、特に 0.9 以下である本発明の改質方法の作用モードである。原則として、水蒸気の量がさらに減少され、又は水蒸気の追加が完全に省略され得る作用モードにおいて本発明の前記方法を行うことは、完全には除外されない。

## 【0101】

本発明の方法に関して言及されてもよい他の有利な点は、本発明の方法によって製造された前記触媒は、従来技術から知られている触媒よりも長い作用寿命を有していることである。前記長い作用寿命は、前記改質プロセスの触媒交換回数を減少させ、経済性を向上させることができる。

## 【0102】

本発明の方法に関して言及されてもよい他の有利な点は、本発明の方法によって製造された前記触媒は、従来技術から知られている改質触媒よりもかなりの大きな反応器圧でも作用され得ることである。

## 【0103】

本発明の方法は、それ自体高圧を有する合成ガスを製造することができる。前記方法は、このように高圧であり、下流高圧方法で使用される合成ガスを製造するのに好適である。従来技術の方法と比較して、圧縮段階の使用は省略され得る。

## 【0104】

合成ガスを製造するための本発明の方法は、 $500 \text{ h}^{-1} \sim 50000 \text{ h}^{-1}$ 、好ましくは

$1000 \text{ h}^{-1} \sim 15000 \text{ h}^{-1}$ 、特に、 $1000 \text{ h}^{-1} \sim 5000 \text{ h}^{-1}$  の GHS V で作用される。本発明の他の側面においては、本発明の触媒を使用する本発明の方法に

10

20

30

40

50

よって、前記触媒高压法が、熱力学的平衡状態に近いメタン交換（前記メタン交換は、好ましくは熱力学的平衡状態でのメタン交換の少なくとも50%、より好ましくは熱力学的平衡状態でのメタン交換の少なくとも85%、特に熱力学的平衡状態でのメタン交換の少なくとも90%である。）に関して作用され得る作用状態を実現することもできる。

#### 【実施例】

##### 【0105】

###### 製造方法

前記触媒を製造するための本発明の方法は、例E1を用いて以下に例示されている。261.7gの粉末状の硝酸ニッケル六水和物（メルクからのNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O）をガラススピーカーの中に入れ、ホットプレート上で加熱することによって約100°の温度で融解した。続いて、予め加熱した400gのヒドロタルサイト粉末を、前記硝酸塩融解物が存在している前記ガラススピーカーに入れた。前記ヒドロタルサイトを投入している間、ホットプレート上で機械のスターラーによって、前記硝酸塩融解物を攪拌した。10

##### 【0106】

前記スターラーの駆動装置を前記ガラススピーカーの開口部の上方に配置した。Sasso 1からのPural MG30をヒドロタルサイトとして使用した。前記ヒドロタルサイトを投入する前に、後者を対流式オーブンで130°で30分間加熱した。前記溶融物への前記ヒドロタルサイトの投入を多数のサブステップで、10分間の合計期間の間、行った。ヒドロタルサイト及び塩融解物の混合物が入っているガラススピーカーを30分間130°で加熱し、続いてスターラーで約5分間攪拌し、Ultra-Turraxスターラーによって、さらに2分間加熱した。20

##### 【0107】

ここで得られる硝酸塩及びヒドロタルサイトの混合物を冷却し、その後回転球炉で低温か焼るために、約330gの2つの部分に分ける。この目的のため、前記試料を、回転球炉に固定され、11/分の空気流が通過している間に、1分間で12回転の速さで回転されている溶融シリカフラスコに投入した。前記試料混合物が存在する前記溶融シリカフラスコを、120°、180°、280°の3つの異なる温度段階を経由して425°の目標温度まで段階的に加熱した。前記加熱段階の個々の温度段階で、及び前記目標温度での前記試料の持続時間は、それぞれの場合2時間であった。2°/分を加熱率として利用した。30

##### 【0108】

低温か焼から得られた生成物を（5質量%の）潤滑油と混合し、パンチプレス機（KorschからのXP1）によって、ペレットを形成するために30kNから35kNの押圧力をを利用して押圧した。

##### 【0109】

潤滑油として利用することができるは、例えば、グラファイト、ステアリン酸又はステアリン酸マグネシウムである。ここで得られる前記ペレットの直径は13mmであり、厚さは約4~5mmである。前記ペレットは70rpmの回転速度でロータリースクリーン粉碎機によって予め粉碎し、ふるいを通して押圧した。続いて、前記の予め粉碎された材料を、粒子径が500μm~1000μmである目標の断片を分離するために、ふるいにかけた。ふるいは、60Hzのシェイキング振動数でReutschからのふるい機（Model AS200）によって行った。40

##### 【0110】

ふるいの後に得られた前記試料材料を、950°で高温か焼をした。この目的のため、マッフル炉を（61/分の）空気流が通過する間、5°/分の加熱率で950°まで前記マッフル炉で加熱し、その後、室温まで冷却した。

##### 【0111】

例E2及びE3においては、前記触媒を例E1と同じ方法で製造し、例E2の場合には、ヒドロタルサイト含有出発材料としてPural MG5を使用し、例3の場合には、Pural MG20を使用した。前記触媒の化学量論的組成は、例えばE1:Ni<sub>1.4</sub>Mg<sub>0.6</sub>50

$\text{Al}_{5.7}$ 、例えばE 2は： $\text{Ni}_{2.4} \cdot 0 \text{Mg}_{9.4} \text{Al}_{6.6} \cdot 7$ 、例えばE 3： $\text{Ni}_{8.1} \text{Mg}_{2.5} \cdot 2 \text{Al}_{6.6} \cdot 7$ であった。前記触媒のB E T表面積は、例えばE 2：4.7 m<sup>2</sup> / g、例えばE 3：7.7 m<sup>2</sup> / gであった。

#### 【0112】

##### 比較例1

比較例1として、沈殿した触媒を製造した。この目的のため、初めに0.9 lの脱イオン水を、攪拌装置及びpH電極が装備されたガラス反応器内に投入し、70まで加熱した。その後、33 ml / 分の一定の計測率で2.94 lの金属塩溶液及び2モルの炭酸ナトリウム溶液を、前記ガラス反応器に投入した。（前記金属塩溶液を、先に硝酸ニッケル、溶液、硝酸マグネシウム溶液、及び硝酸アルミニウム溶液を混合することで製造した。それぞれの出発溶液は1 mol / lの濃度であり、0.394 lのニッケル溶液、0.861 lのマグネシウム溶液、及び1.684 lのアルミニウム溶液を使用した。これは、13.4 : 29.3 : 57.3のNi : Mg : Alのモル比に一致する。）

10

#### 【0113】

前記金属塩溶液及び前記炭酸塩溶液を前記ガラス反応器に投入すると同時に、前記ガラス反応器に含まれている前記混合物をスターラーによって混合した。pHが決めたほぼ8.5を維持することができる供給率で、加えられた炭酸塩溶液の量をpHによって測定した。前記沈殿が完了し、前記金属塩溶液を前記ガラス反応器に完全に移した後、もう60分間前記沈殿生成物を熟成するために、前記混合物を攪拌する。熟成の間、前記ガラス反応器内に存在している前記混合物を70まで加熱し、同時に空気を前記反応器内に吹き込んだ。

20

#### 【0114】

熟成が完了した後、前記沈殿を磁器サクションフィルタ上の黒帯フィルタ上でろ過し、脱イオン水で洗浄した。前記洗浄過程を行っている間、前記洗浄物の硝酸の含有量を測定し、硝酸含有量が10 ppm未満に達したときに洗浄を停止する。洗浄されたろ過ケースを、5 lの水の中でスラリーにし、Ultra-Turraxによって分散させ、その後、噴霧乾燥した。噴霧乾燥は二流体ノズルによってNiroからのMobile Minor spray dryerを使用して行った。前記ドライヤーの上部で使用した温度は350であり、前記排ガス温度は115である。噴霧乾燥に供給された懸濁液は約5質量%の固体含有量を有した。

30

#### 【0115】

前記噴霧乾燥した粉末を溶融シリカフラスコに投入し、その後、回転球炉で前か焼した。前記前か焼の間、前記溶融シリカフラスコは12 rpmの速さで回転させた。空気流は、前記溶融シリカフラスコの内部を11 / 分の流量で通過した。

#### 【0116】

室温から開始して、前記溶融シリカフラスコをその中に含まれた前記試料と一緒に、120、180、280で、それぞれの場合2時間中断する加熱プロセスで、2 / 分の加熱率で425まで加熱し、この温度で2時間加熱した。

#### 【0117】

シェーピングのために、前記前か焼した試料粉末をRC100 × 30のタイプのローラーコンパクターを用いて、潤滑油を使用せずに処理した。圧縮は溝付きローラーを装備した圧縮機で、250 barのプレス圧で5回行った。5回の圧縮のうち最後は、前分類のために、1.6 mmのメッシュ開口部を有するスクリーン挿入物をロータリースクリーンミルの下に使用した。前分類から得られる試料を1 mmのメッシュ開口部を有するふるいを通して押圧し、その後、ふるい機によって0.5 mm ~ 1 mmの粒子フラクションを目標フラクションとして分けた。前記分離は、70 Hzの振動数で20分間ふるいをかけることで行った。

40

#### 【0118】

##### 触媒試験

改質におけるそれぞれの触媒の効果を決定するために、これら（すなわち、例1～3の

50

触媒及び比較例 C E 1 )を工業プロセスにおいても重要である改質反応のプロセス条件の下で、研究室触媒装置(laboratory catalysis apparatus)の中で使用した。試験のために使用した管状反応器は、約 3 0 m l の容積であった。それぞれの試験のために使用した触媒の量は 2 0 g (又は 2 0 m l、恒温ゾーン中) であった。

## 【 0 1 1 9 】

前記触媒実験で実現された結果は、表 2 ~ 5 中の例 E 1 ~ E 3、表 6 中の比較例 C E 1 に示されている。

## 【 0 1 2 0 】

例 1 ~ 3 及び、比較例 C E 1 における反応器の中に投入した触媒を、初めに活性化した。活性化をするために、前記触媒を、酸化ニッケルを少なくとも部分的に金属ニッケルに変えるために、水素含有雰囲気 (N<sub>2</sub> 中、5 質量% の H<sub>2</sub>) 中で 4 5 0 ℃ の温度で 1 0 時間加熱した。前記触媒の加熱を、2 5 0 ℃ と 3 5 0 ℃ で中間段階を挿入した温度プログラムによって行った。第 1 中間段階に達するために、加熱率を 1 0 ℃ / 分にした。加熱率 1 ℃ / 分で第 2 中間段階及び目標温度に到達した。中間段階での滞留時間は 2 5 分であった。他のプロセス条件は、GHSV が 3 8 1 0 h<sup>-1</sup>、供給ガスの導入率が 1 . 2 7 標準 1 / 分、プロセス圧が 2 0 b a r である。

## 【 0 1 2 1 】

改質反応のステム(stem)は 8 5 0 ℃ 以上の温度で行う。

## 【 0 1 2 2 】

前記供給ガスが、それぞれの場合 4 7 . 5 % の H<sub>2</sub>O 及び 4 7 . 5 % の C H<sub>4</sub> を含む特定の試験手順が確立された。内部標準として 5 % の Ar を前記供給ガスに混合した。前記実験の初めには、前記触媒の炭素質物質の形成及び堆積を防ぐために、前記触媒を、水蒸気、窒素及びアルゴンのみを含み、メタンを含まない雰囲気の中にさらした。前記供給ガスのメタン含有量を、前記窒素含有量が減少する中で、0 体積% ~ 4 7 . 5 体積% へと段階的に増加させた。前記実験の初期段階は、異なる供給ガス組成を有する 5 つの方法工程に分割され得る。(表 1)

## 【 0 1 2 3 】

前記初期段階(すなわち、表 1 中の段階 1)の終結後、前記 C H<sub>4</sub> 濃度(4 7 . 5 体積%) は H<sub>2</sub>O 濃度(4 7 . 5 体積%) と同一である。次の方法工程においては、C H<sub>4</sub> の一部及び H<sub>2</sub>O の一部は C O<sub>2</sub> に置き換えられる(相当する比は表 2 に示されている)。

## 【 0 1 2 4 】

その後、H<sub>2</sub>O は完全に H<sub>2</sub> に置き換えられる(表 2 中の段階 3)。

## 【 0 1 2 5 】

H<sub>2</sub> 濃度の段階的な低下及び 8 5 0 ℃ ~ 9 5 0 ℃ への段階的な反応温度の上昇は、前記プロセス条件のシビアリティを増加させる。

## 【 0 1 2 6 】

最後の方法工程をセットするとき、H<sub>2</sub> は完全に H<sub>2</sub>O によって置き換えられる(表 2 中の段階 8 から段階 9 への遷移)。

## 【 0 1 2 7 】

触媒の優良性の判断のための重要なパラメータは、前記触媒によって達成された C O<sub>2</sub> の変換並びに C H<sub>4</sub> の変換、及びまた前記生成ガス中の H<sub>2</sub> / C O のモル比 [m o l % / m o l %] である。

## 【 0 1 2 8 】

段階 6 の間で達成した約 1 の H<sub>2</sub> / C O 比は、工業的及び経済的に非常に重要である。前記供給ガス中の C O<sub>2</sub> 及び C H<sub>4</sub> の濃度は、それぞれ 3 7 . 5 体積% であり、前記供給ガス中の H<sub>2</sub> の濃度は 2 0 体積% であった。例 2 の触媒は、これらのプロセス条件下でメタンを活性化する並はずれた能力を示しており、それは、表 2 中の高い C H<sub>4</sub> 変換から見ることができる。さらに、前記触媒は C O<sub>2</sub> に関して高い水素化をする能力を有している。

## 【 0 1 2 9 】

10

20

30

40

50

例 1、例 2 及び例 3 の触媒は、非常に厳しく、又非常に粗いプロセス条件下で、100 時間以上の間、作用され得る（「高シビアリティ」）（段階 7、8、9）。

#### 【0130】

さらに工業的に関連のある改質条件下で、本発明の触媒の性能を調べるために、例 1 の触媒について水蒸気含有量が段階的に減少して供給する試験プログラムであって、850 の温度、20 bar のプロセス圧で、さらなる試験を課した。前記実験で得られた結果を表 5 に示す。

#### 【0131】

触媒 E 1 には、初めに前の触媒実験で記された方法で行われる活性化をした。他のプロセス条件は、GHSV が  $3810 \text{ h}^{-1}$ 、供給ガス供給率が 1.27 標準 l / 分、プロセス圧が 20 bar であった。

#### 【0132】

前記供給ガスが 47.5 % の  $\text{H}_2\text{O}$ 、47.5 % の  $\text{CH}_4$  を含む特定の試験プログラムが確立された。内部標準として使用する 5 % の Ar を前記供給ガスに混合した。前記実験の最初に、前記触媒を、前記触媒上に炭素質が形成され、堆積するのを防ぐために、水蒸気、窒素及びアルゴンのみを含み、メタンを含まない雰囲気下にさらす。前の触媒実験に類似した方法で、前記窒素含有量を減少させながら、前記供給ガスのメタン含有量を 0 体積 % ~ 47.5 体積 % へと段階的に増加させた。前記実験の初期段階は、異なる供給ガスの構成を有する 5 つの方法工程に分けられ得る（表 1 参照）。

#### 【0133】

初期段階の終結後（すなわち、表 5 中の段階 1）、前記メタン濃度（47.5 体積 %）は前記  $\text{H}_2\text{O}$  濃度（47.5 体積 %）に等しい。次の方法工程においては、 $\text{CH}_4$  の一部及び  $\text{H}_2\text{O}$  の一部は  $\text{CO}_2$  によって置き換えられる（表 5 中の段階 2）。

#### 【0134】

続いて、前記供給ガスの  $\text{H}_2\text{O}$  の含有量は段階的に減少し、等モルの  $\text{CH}_4$  及び  $\text{CO}_2$  に置き換えられる（表 5 中の段階 3、4）。前記  $\text{H}_2\text{O}$  濃度の低下は、前記プロセス条件のシビアリティを増す結果となる。前記触媒の性質を評価するための重要なパラメータは、前記触媒によって達成される  $\text{CO}_2$  の変換及び  $\text{CH}_4$  の変換、前記生成ガス中の  $\text{H}_2/\text{CO}$  のモル比 [ mol % / mol % ]、及び炭素質の堆積物が生じる反応を効果的に抑える触媒の能力及び、このように高シビアリティプロセス条件下で長期間、安定的な動作を可能とすることである。

#### 【0135】

これらのプロセス条件下で、例 1 の触媒は、高シビアリティ条件下で 800 時間を超える蓄積時間の間、安定して、炭素質の堆積物を生じない動作を可能とする並はずれた能力を示した。

#### 【0136】

##### 比較例 1 からの触媒の試験

比較例 CE 1 の触媒の触媒試験データは表 6 に要約されている。比較例 CE 1 の触媒を本発明に係る触媒として同じプロセス条件に課した。本発明に係る触媒でない触媒を使用したときであって、水がない状態で、850 の温度で行ったメタン交換は、本発明に係る触媒を使用して行ったメタン交換よりも非常に低いことがわかる。さらに、本発明に係る触媒ではない触媒を使用して小さな  $\text{CO}_2$  変換のみが行われた。相当するデータは表 6 に示され、特にプロセス段階 3 及び 4 を行っている間に、非常に低い変換のみが達成されることがある。比較例 1 の触媒の場合には、前記触媒が炭素質材料の堆積によって不活性化し、反応がもはや行われることができないので、プロセス段階 7 の後に前記試験を停止した。炭化により触媒の不活性化が発生するまで、比較例 1 の触媒は、プロセス条件下で 60 時間、動作され得る。

#### 【0137】

##### 物理的特徴

前記 XRD 分析を、反射モードで、Cu K - 源 (40 kV 及び 40 mA で 0.154

10

20

30

40

50

$\text{nm}$ の波長を用いて)及び - ジオメトリ(ブレッグ-ブレンターノジオメトリ)を使用して、Bruker / AXSからのD8 Advance Series 2によって行った。前記測定を、4.8秒/ステップ、 $0.02^\circ$ ステップで、測定幅 $5^\circ \sim 80^\circ$ (2シータ)で行った。個々の段階の平均結晶子径を測定するために、構造分析ソフトTOPAS(Bruker AXS)を使用した。

【0138】

図1中で表わされている回折パターンは、(a)における $31.24^\circ 2$ 、 $36.84^\circ 2$ 、 $44.82^\circ 2$ 、(b)における $44.44^\circ 2$ 、 $44.64^\circ 2$ でのスピネル相に特徴的な反射を示す。

【0139】

図2は、本発明の例である触媒の回折パターンを示す。前記回折パターンを、 $5^\circ 2$ ~ $80^\circ 2$ までの角度で記録した。

【0140】

回折パターン(a)においては、Ni及びMgの混合酸化物相に割り当てられ得る $43.082^\circ$ での反射がある。前記触媒プロセスの間、前記材料の還元処理の結果として、混合酸化物の量が減少し、金属ニッケルが形成された。これは、いま $51.74^\circ 2$ での反射がある回折パターン(b)から見られ得る。しかしながら、 $43.12^\circ 2$ での反射は、前記回折パターンでは実質的には消えている。

【0141】

表1は、実験の初めに、すなわち、前記活性化プロセス後の初期段階において、それぞれ個々の触媒試料がさらされていた5つの異なる供給構成(又は異なる供給流体構成)を表す。

【0142】

【表1】

プロセス段階	CH <sub>4</sub> [体積%]	H <sub>2</sub> O [体積%]	N <sub>2</sub> [体積%]
0	0	47.5	47.5
1	10	47.5	37.5
2	20	47.5	27.5
3	30	47.5	17.5
4	40	47.5	7.5
5	47.5	47.5	0

【0143】

表2は、水蒸気改質実験中の例E1からの試料のために測定した触媒データの要約を表す。

【0144】

10

20

30

40

【表2】

段階	温度 [°C]	CH <sub>4</sub> [体積%]	CO <sub>2</sub> [体積%]	H <sub>2</sub> O [体積%]	H <sub>2</sub> [体積%]	CH <sub>4</sub> 変換 [%]	CO <sub>2</sub> 変換 [%]	H <sub>2</sub> /CO 比
1	850	47.5	0	47.5	0	45	0	4.0
2	850	27.5	27.5	40	0	65	33	1.6
3	850	27.5	27.5	0	40	46	78	1.5
4	850	32.5	32.5	0	30	49	76	1.2
5	950	32.5	32.5	0	30	66	78	1.1
6	950	37.5	37.5	0	20	64	73	1.0
7	950	42.5	42.5	0	10	57	67	0.8
8	950	42.5	42.5	5	5	67	67	0.8
9	950	42.5	42.5	10	0	82	74	0.9

## 【0145】

表3は、水蒸気改質実験中の例2からの試料のために測定した触媒データの要約を表す。

## 【0146】

【表3】

段階	温度 [°C]	CH <sub>4</sub> [体積%]	CO <sub>2</sub> [体積%]	H <sub>2</sub> O [体積%]	H <sub>2</sub> [体積%]	CH <sub>4</sub> 変換 [%]	CO <sub>2</sub> 変換 [%]	H <sub>2</sub> /CO 比
1	850	47.5	0	47.5	0	40	0	4.3
2	850	27.5	27.5	40	0	45	22	1.7
3	850	27.5	27.5	0	40	11	54	2.0
4	850	27.5	27.5	0	30	6	35	2.2
5	950	32.5	32.5	0	30	50	73	1.2
6	950	37.5	37.5	0	20	53	77	1.0
7	950	42.5	42.5	0	10	41	67	0.8
8	950	42.5	42.5	5	5	45	64	0.8
9	950	42.5	42.5	10	0	46	56	0.8

## 【0147】

表4は、水蒸気改質実験中の例3からの試料のために測定した触媒データの要約を表す。

## 【0148】

10

20

30

【表4】

段階	温度 [°C]	CH <sub>4</sub> [体積%]	CO <sub>2</sub> [体積%]	H <sub>2</sub> O [体積%]	H <sub>2</sub> [体積%]	CH <sub>4</sub> 変換 [%]	CO <sub>2</sub> 変換 [%]	H <sub>2</sub> /CO 比
1	850	47.5	0	47.5	0	26	0	4.2
2	850	27.5	27.5	40	0	35	17	1.8
3	850	27.5	27.5	0	40	16	52	2.3
4	850	27.5	27.5	0	30	11	34	2.7
5	950	32.5	32.5	0	30	46	77	1.2
6	950	37.5	37.5	0	20	47	72	0.9
7	950	42.5	42.5	0	10	32	56	0.7
8	950	42.5	42.5	5	5	36	50	0.7
9	950	42.5	42.5	10	0	25	30	0.8

## 【0149】

表5は、第2の水蒸気改質実験中の例E1からの試料のために測定した触媒データの要約を表す。

## 【0150】

表6は、比較例CE1からの触媒を使用した触媒試験で得た測定データの要約を示す。

## 【0151】

前記試験の初めに、比較例CE1からの触媒について、本発明に係る触媒として同じ前処理に課す（表1の最初の手順及び関連する説明参照）。

## 【0152】

## 【表6】

段階	温度 [°C]	CH <sub>4</sub> [体積%]	CO <sub>2</sub> [体積%]	H <sub>2</sub> O [体積%]	H <sub>2</sub> [体積%]	CH <sub>4</sub> 変換 [%]	CO <sub>2</sub> 変換 [%]	H <sub>2</sub> /CO 比
1	850	47.5	0	47.5	0	41	0	4.2
2	850	27.5	27.5	40	0	70	31	1.6
3	850	27.5	27.5	0	40	4	43	2.3
4	850	32.5	32.5	0	30	4	22	2.5
5	950	32.5	32.5	0	30	29	65	1.2
6	950	37.5	37.5	0	20	31	60	0.9
7	950	42.5	42.5	0	10	33	52	0.6

## 【0153】

表7は、例1からのか焼された試料上で測定された物理的特徴のデータの要約を示す。前記試料を本発明の方法に従って処理し、950で4時間か焼した。前記試料の密度は0.82g/cm<sup>3</sup>である。

## 【0154】

10

20

30

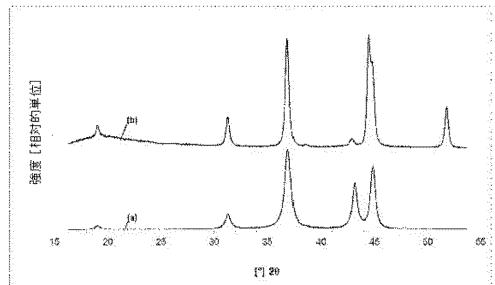
40

【表 7】

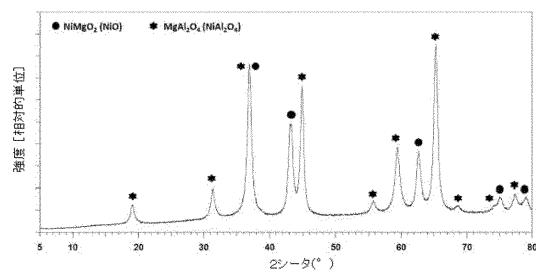
物理的パラメータ	単位	測定値
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の格子パラメータ	[Å]	8.083
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> の平均結晶子径	[nm]	15.0
Mg <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Oの格子パラメータ	[Å]	4.19
Mg <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Oの平均結晶子径	[nm]	18.0
BET比表面積 (N <sub>2</sub> を使用して測定)	[m <sup>2</sup> /g]	42
Hgポロシメトリー	[ml/g]	0.80

10

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 シュヴァップ, エッケハルト  
　　ドイツ、6 7 4 3 4 ノイシュタット、ベルヴァルトシュタインシュトラーセ 4
- (72)発明者 ミラノフ, アンドリアン  
　　ドイツ、6 8 1 6 3 マンハイム、ラインダムシュトラーセ 6 0
- (72)発明者 シュンク, シュテファン  
　　ドイツ、6 9 1 2 6 ハイデルベルク、フランツ - クルックケンベルク - シュトラーセ 8 4
- (72)発明者 ルシエール, トマス  
　　ドイツ、6 8 1 6 5 マンハイム、ゼッケンハイマー シュトラーセ 2 1
- (72)発明者 ヴァッサーシャフ, グイド  
　　ドイツ、6 9 1 5 1 ネッカーゲミュント、ライヒエンシュタインシュトラーセ 3 1
- (72)発明者 シュトラッサー, アンドレアス  
　　ドイツ、6 9 2 3 9 ネッカーシュタイナッハ、ブルーメンシュトラーセ 1

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特表2 0 0 3 - 5 1 1 3 2 8 (JP, A)  
　　米国特許出願公開第2 0 0 3 / 0 0 0 5 6 3 3 (US, A 1)  
　　米国特許出願公開第2 0 1 1 / 0 1 1 4 8 9 2 (US, A 1)  
　　特表2 0 1 1 - 5 2 9 3 9 4 (JP, A)  
　　特表2 0 1 2 - 5 1 5 0 7 8 (JP, A)  
　　米国特許出願公開第2 0 1 2 / 0 0 1 5 2 6 6 (US, A 1)  
　　米国特許出願公開第2 0 1 3 / 0 3 0 2 2 4 1 (US, A 1)  
　　特開2 0 1 1 - 0 5 6 3 9 1 (JP, A)  
　　米国特許出願公開第2 0 1 2 / 0 2 0 1 7 3 3 (US, A 1)  
　　特開2 0 0 4 - 0 5 7 9 6 3 (JP, A)  
　　米国特許出願公開第2 0 0 3 / 0 0 3 2 5 5 4 (US, A 1)  
　　特公昭4 8 - 0 1 3 8 2 8 (JP, B 1)  
　　米国特許出願公開第2 0 0 8 / 0 2 6 0 6 2 8 (US, A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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