



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 B01J 23/40, 23/70, C01B 3/38, C22B 5/12, F02C 6/00, H01M 8/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/17875</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月15日(15.04.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02640</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月16日(16.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/274114 1997年10月7日(07.10.97) JP 特願平9/274115 1997年10月7日(07.10.97) JP 特願平10/106829 1998年4月17日(17.04.98) JP 特願平10/106830 1998年4月17日(17.04.98) JP 特願平10/106831 1998年4月17日(17.04.98) JP 特願平10/106832 1998年4月17日(17.04.98) JP 特願平10/106833 1998年4月17日(17.04.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本鋼管株式会社(NKK CORPORATION)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鹿田 勉(SHIKADA, Tsutomu)[JP/JP] 大野陽太郎(OHNO, Yotaro)[JP/JP] 井上紀夫(INOUE, Norio)[JP/JP] 水口雅嗣(MIZUGUCHI, Masatsugu)[JP/JP]</p>	<p>戸村啓二(TOMURA, Keiji)[JP/JP] 古川 武(FURUKAWA, Takeshi)[JP/JP] 門脇琢哉(KADOWAKI, Takuya)[JP/JP] 岩淵貞良(IWABUCHI, Sadayoshi)[JP/JP] 小川高志(OGAWA, Takashi)[JP/JP] 小野正巳(ONO, Masami)[JP/JP] 〒100-0005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内 Tokyo, (JP) 藤元 薫(FUJIMOTO, Kaoru)[JP/JP] 〒140-0013 東京都品川区南大井6丁目18番1-1031 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 田中政浩(TANAKA, Masahiro) 〒104-0032 東京都中央区八丁堀3丁目21番3号 ライオンズマンション八丁堀第2-607号室 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: CATALYST FOR PRODUCING HYDROGEN OR SYNTHESIS GAS AND METHOD OF PRODUCING HYDROGEN OR SYNTHESIS GAS</p> <p>(54)発明の名称 水素または合成ガス製造用触媒及び水素または合成ガスの製造方法</p> <p>(57) Abstract A catalyst capable of forming a hydrogen gas from a gaseous mixture of dimethyl ether with steam or carbon dioxide and containing copper, iron, cobalt, palladium, iridium, platinum, rhodium or nickel as the active component, and a method of producing a synthesis gas or a hydrogen gas in a high yield at a low temperature by using the catalyst. This catalyst is used for a fuel cell, power generation, reduction or iron ores, etc.</p>		

(57)要約

本発明は活性成分として銅、鉄、コバルト、パラジウム、イリジウム、白金、ロジウムまたはニッケルを含有する、ジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素ガスよりなる混合ガスから水素ガスを生成させる触媒と、この触媒を用いて合成ガスまたは水素ガスを低温で高い収率で製造し得る方法を提供するものである。この触媒を用いて燃料電池、発電、鉄鉱石の還元等を行うことができる。

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)

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

明 細 書

水素または合成ガス製造用触媒及び水素または合成ガスの製造方法

技 術 分 野

5 本発明は、ジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素が含まれる混合ガスから水素または合成ガスを生成させる触媒及びそれを用いた水素または合成ガスの製造方法に関するものである。

背 景 技 術

10 合成ガスは、一酸化炭素と水素からなるガスであり、直接、メタノール合成、オキシ合成、フィッシャートロブシュ合成等の原料ガスに用いられるほか、アンモニア合成や各種化学製品の原料として広い用途をもっている。

従来、合成ガスを製造する方法、あるいはそれを利用した水素を製造する方法はいくつか知られている。

15 例えば、(1)石炭のガス化による方法、(2)天然ガス、LPG、ナフサなどを原料とする炭化水素の水蒸気改質方法、(3)天然ガス、LPG、ナフサ、重質油などを原料とする炭化水素の部分酸化方法などがある。

20 しかしながら、上記(1)の石炭ガス化法においては、極めて複雑でかつ高価な石炭ガス化炉が必要であり、装置が大規模なプラントとなるなどの問題があった。また(2)の炭化水素の水蒸気改質法においては、反応が大きな吸熱であり、反応の進行に700～1200℃の高温を必要とするため、特殊な改質炉が必要であり、また使用する触媒に高い耐熱性が要求されるなどの問題があった。上記(3)の炭化水素の部分酸化方法においても、1200～1500℃の高温を必要とするために特殊な部分酸化炉が必要であり、また反応に伴って大量のすすが生成するためその処理が問題となり、さらに触媒を使用する場合には触媒表面に炭素質物質が多量

に析出して触媒が劣化するなどの問題があった。

本発明は、上記従来の問題点を解決し、低温において高い収率で水素あるいは合成ガスを得ることができる触媒及び製造方法を提供することを目的とする。

発 明 の 開 示

- 5 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討の結果、原料ガスとしてジメチルエーテルに着目するに至った。そして、ジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素を反応させて水素あるいは合成ガスを生成させる触媒として、銅、鉄、コバルト、パラジウム、イリジウム、白金、ロジウムおよびニッケルが極めて有効であり、低温で効率よく水素または合成ガスを生成させうることを見出して本
- 10 発明を完成することができた。

- すなわち、本発明は、活性成分として銅、鉄、コバルト、パラジウム、イリジウム、白金、ロジウムまたはニッケルを含有する、ジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素ガスよりなる混合ガスから水素ガスを生成させる触媒と、ジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素を含有する混合ガスに上記触媒を接触させ
- 15 ることを特徴とする水素または合成ガスの製造方法に関するものである。

図 面 の 簡 単 な 説 明

図1は、本発明の触媒を用いたリフォーマーを備えた燃料電池の構成図である。

図2は、ジメチルエーテルまたは水素を用いた固体電解質型燃料電池の構成図である。

- 20 図3は、ジメチルエーテルまたは水素を用いた固体電解質型燃料電池の発電特性を示す図である。

図4は、本発明の触媒を用いて得られた水素または合成ガスを用いた原動機発電システムの一般構成を示す系統図である。

図5は、本発明の触媒を用いて得られた水素または合成ガスを用いた鉄鉱石還元システムの一般構成を示す系統図である。

- 1 燃料電池
- 2 固体電解質型燃料電池
- 3 空気供給ライン
- 4 ジメチルエーテル供給ライン
- 5 5 水蒸気供給ライン
- 6 リフォーマー（改質反応器）
- 11 焼結機排ガスクーラー
- 12, 13, 14 熱交換器
- 15 改質反応器
- 10 16 燃焼器
- 17 コンプレッサー
- 18 ガスタービン
- 19 発電機
- 20 排熱回収ボイラー
- 15 21 熱交換器
- 22 ブロワー
- 23 改質反応器
- 24 加熱炉
- 25 鉄鉱石還元炉

20 発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒は、ジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素よりなる混合ガスから水素ガスを生成させるものであり、銅、鉄、コバルト、パラジウム、イリジウム、白金、ロジウムまたはニッケルを活性成分とするものである。

これらの活性成分のうち、コバルト、パラジウム、イリジウム、白金、ロジウムおよびニッケルはジメチルエーテルと水蒸気から合成ガスを生成させ、銅、コ

バルトおよびパラジウムはジメチルエーテルと二酸化炭素から合成ガスを生成させる。すなわち、コバルトとパラジウムは水蒸気と二酸化炭素のいずれを用いても合成ガスを生成させることができる。一方、銅と鉄は水蒸気を用いると主に水素を生成する。

- 5 これらの活性成分は金属または化合物の形態で触媒に含まれている。銅の化合物としては銅の酸化物が好ましく、銅の酸化物は酸化第一銅(Cu_2O)、酸化第二銅(CuO)またはその混合物である。鉄の化合物としては鉄の酸化物が好ましく、鉄の酸化物は酸化銅一鉄(FeO)、酸化第二鉄(Fe_2O_3)またはその混合物である。コバルトの化合物としてはコバルトの酸化物が好ましく、コバルトの酸
- 10 化物は酸化第一コバルト(CoO)、酸化第二コバルト(Co_2O_3)またはその混合物である。パラジウムの化合物としてはパラジウムの酸化物および酸化物が好ましく、パラジウムの酸化物は酸化第一パラジウム(PdO)、三二酸化パラジウム(Pd_2O_3)、酸化第二パラジウム(PdO_2)、またはその混合物であり、パラジウムの酸化物は二酸化パラジウム(PdCl_2)、四塩化パラジウム(PdCl_4)また
- 15 はその混合物等である。イリジウムの化合物としてはイリジウムの酸化物、塩化物が好ましく、イリジウムの酸化物は IrO_2 、塩化物は IrCl_3 である。白金の化合物としては白金の酸化物、塩化物が好ましい。白金の酸化物は PtO および PtO_2 であり、塩化物は PtCl_2 、 PtCl_3 および PtCl_4 である。ロジウムの化合物としてはロジウムの酸化物、塩化物が好ましい。ロジウムの酸
- 20 化物は Rh_2O_3 であり、塩化物は RhCl_3 である。ニッケルの化合物としてはニッケルの硫化物が好ましく、ニッケルの硫化物は NiS 、 Ni_3S_2 またはその混合物である。

本発明の触媒は、触媒担体に担持させて使用することができる。好ましい触媒担体としては、アルミナ、シリカゲル、シリカ・アルミナ、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ランタン、酸化セリウムなどの酸化

物であるが、なかでもアルミナが合成ガス収率が高いので好ましい。触媒中の含有率は、銅の場合には約 1～50 重量%、好ましくは約 3～30 重量%であり、鉄の場合には約 10～100 重量%、好ましくは約 30～100 重量%であり、コバルトの場合には約 1～30 重量%、好ましくは約 3～15 重量%であり、イリジウム、白金およびロジウムの場合には約 0.05～10 重量%、好ましくは約 0.1～5 重量%であり、ニッケルの場合には約 0.5～30 重量%、好ましくは約 1～15 重量%である。含有率がこれらの範囲外であると、水素や合成ガスの収率が低下する。

また、本発明の触媒には、上記の金属またはその化合物のほかには他の金属あるいは化合物を併せて用いることができる。他の金属および化合物の例としては、銅触媒の場合には、亜鉛、クロム、ニッケル、マンガン、スズ、セリウム、ランタンおよびこれらの化合物を挙げることができる。これらの第 3 成分の含有率は 70 重量%以下、特に 50 重量%以下であり、含有させる場合は、通常 1～30 重量%程度である。

鉄触媒の場合の他の金属および化合物の例としては、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン、スズ、セリウム、ランタンおよびそれらの化合物を挙げることができる。これらのなかで、特に亜鉛、ニッケル、クロムおよびマンガンの酸化物が好ましい。これらの第 3 成分の含有率は 50 重量%以下、特に 30 重量%以下であり、含有させる場合は、通常 1～20 重量%程度である。コバルト触媒の場合の他の金属および化合物の例としてはニッケル、鉄の金属及びそれらの化合物を挙げることができる。これらの第 3 成分の含有率は 20 重量%以下、特に 10 重量%以下であり、含有させる場合は、通常 1～5 重量%程度である。

イリジウム触媒、白金触媒、およびロジウム触媒の場合の他の金属および化合物の例としては銅、コバルト、ニッケル、鉄の金属及びそれらの化合物を挙げることができる。これらの第 3 成分の含有率は 20 重量%以下、特に 10 重量%以下であり、含有させる場合は、通常 1～5 重量%程度である。

ニッケル触媒の場合の他の金属および化合物の例としては銅、コバルト、鉄の金属及び/又は化合物を挙げることができる。また、これらの第3成分の含有率は20重量%以下、特に10重量%以下であり、含有させる場合は、通常1~5重量%程度である。

5 上記第3成分はいずれも単独で用いるほか2種以上を混合して用いることもできる。

パラジウム触媒の場合には、塩基性を有する金属酸化物に担持させることが好ましい。塩基性を有する金属酸化物は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 等のアルカリ金属の酸化物、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等のアルカリ土類金属の酸化物、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 等の希土類元素の酸化物、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 および前記の金属酸化物の2種以上の混合物である。また前記の塩基性を有する金属酸化物を、塩基性を有しない他の金属酸化物、例えばシリカゲルなど、あるいは塩基性を有しない他の化合物、例えば炭化珪素、活性炭などと組み合わせて用いることができる。パラジウムの担持率は、塩基性を有する金属酸化物に対して約0.1~30重量%、好ましくは0.2~20重量%である。パラジウムの担持率が約0.1重量%未満および30重量%以上であると、合成ガスの収率が低下する。

20 この塩基性を有する金属酸化物を活性成分であるパラジウムの担体として用いることにより、メタンを主体とする炭化水素の生成を抑制して、高収率で合成ガスを生成させる。

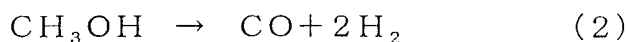
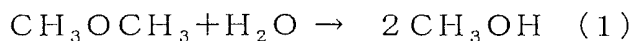
パラジウム担持金属酸化物に固体酸性化合物を組み合わせて使用することも有効であり、この触媒を用いることによってジメチルエーテルと水蒸気から合成ガスを生成させることができる。この触媒は、金属酸化物にパラジウムを担持させたものと、固体酸性を有する化合物とを物理的に混合して成る触媒である。

パラジウムの担持に使用される金属酸化物は、シリカゲル、チタニア、アルミ

ナ、シリカ・アルミナ、ジルコニア、酸化スズ、酸化亜鉛等であるが、なかでもシリカゲルおよびチタニアが合成ガスの収率が高いので好ましい。金属酸化物に担持させるパラジウムは、金属酸化物に対して約 0.05～30 重量%、好ましくは 0.1～20 重量%である。パラジウムの担持率が約 0.05 重量%未満および 30 重量%以上であると、合成ガスの収率が低下する。また本発明の触媒を構成する一方の触媒成分には、パラジウムのほかに他の金属あるいは化合物を併せて用いることができる。他の金属および化合物の例としては、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 等のアルカリ金属の酸化物、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO などのアルカリ土類金属の酸化物、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 等の希土類元素の酸化物および前記の金属酸化物の2種以上の混合物である。これら第3成分の含有率は20重量%以下、特に10重量%以下であり、含有させる場合は、通常1～5重量%程度である。

固体酸性を有する化合物は、アルミナ、シリカ・アルミナ、シリカ・チタニア、ゼオライト、リン酸アルミニウム等であるが、なかでもアルミナが合成ガスの収率が高いので好ましい。

この触媒においては、固体酸を有する化合物の触媒作用により、ジメチルエーテルを加水分解してメタノールを生成させ((1)式)、ついで生成したメタノールを、金属酸化物にパラジウムを担持させた触媒に接触させ、メタノールを分解して合成ガスを生成させるものであり((2)式)、上記の2種類の触媒を物理的に混合して使用することにより、高収率で合成ガスを得ることができる。



上記各触媒の製造には、この種の触媒の一般的な調整方法を適用できる。例えば触媒の製造用原料は、触媒活性成分金属の化合物として、硝酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物等の無機酸塩および酢酸塩、シュウ酸塩など有機酸塩が使用される。

また、触媒担体への活性成分の担持操作には、通常の沈殿法、混練法、含浸法およびイオン交換法などの技術が利用できる。このように調製された触媒組成物は、必要があれば常法により焼成する。焼成は、窒素中または空気中において、300～800℃の温度で1～10時間加熱して行うのが好ましい。

- 5 また触媒は反応を行う前に活性化処理を行うのがよく、金属触媒等の場合には水素雰囲気において、300～600℃の温度で、1～10時間処理するのが好ましい。一方、酸化物触媒の時には事前活性化処理は不要である。硫化物の場合には、硫化水素 (H_2S)、ジメチルスルフィド (CH_3SCH_3) またはジメチルジスルフィド (CH_3SSCH_3) を1～50%含む水素の雰囲気下で、300～600℃
10 の温度において1～10時間処理するのが好ましい。

- ニッケルを硫化物にする時の硫化処理は常法によって行えばよく、硫化水素、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、二硫化炭素の一種または二種以上の混合ガス、またはこれらと水素の混合ガスの雰囲気において、300～600℃の温度で1～10時間加熱して行うのが好ましい。水素と上記硫黄化合物の混合比
15 は1：0.05～1：1程度が適当である。

- 塩基性を有する金属酸化物にパラジウムを担持させた触媒の製造の際に、塩基性を有する金属酸化物はパラジウムを含む酸性の強い水溶液と接触すると、塩基性が失われる。そこで、この触媒の製造方法においては、金属酸化物の塩基性を回復するために、金属酸化物にパラジウムを担持した後、塩基性の水溶液で処理
20 することを特徴とする。この処理操作により、高収率で合成ガスを得ることができる。すなわち塩基性を有する金属酸化物にパラジウムを担持させた後、塩基性の水溶液で処理することを特徴とする。この触媒の製造方法としては、パラジウムの金属塩を含む水溶液、例えば塩化パラジウムを含む水溶液に塩基性を有する金属酸化物を投入して、蒸発乾固、乾燥の後、焼成する。焼成は、窒素中または空気中において、350～600℃の温度で1～10時間加熱して行うのが好ましい。

- 次いで、このものを塩基性の水溶液で処理する。塩基性の水溶液としては、アルカリ金属の水酸化物および炭酸塩ならびにアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液があげられる。これらの塩基性化合物の濃度は 0.5~20 程度、通常 1~10 程度が適当である。処理は触媒に塩基性水溶液を接触させ、次いで塩基性水溶液を除去することによって行う。この処理は常温~80°Cの温度において、1~5 時間行うのが好ましい。また、塩基性の水溶液で処理した後、例えば上記の塩基性化合物を少量(例えば 0.1~1.0 程度)担持することもできる。触媒は調製の最終段階において活性化処理を行うが、これは、水素雰囲気下、350~600°Cの温度で、1~10 時間処理するのが好ましい。
- 5
- 10 パラジウム担持金属酸化物と固体酸性化合物を含有する触媒におけるパラジウム担持金属酸化物触媒の製造には、この種の触媒の一般的な調製方法を適用できる。例えば触媒の製造用原料は、パラジウムの化合物として硝酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物等の無機酸塩および酢酸パラジウム、シュウ酸パラジウムなど有機酸塩が使用される。また、金属酸化物担体へのパラジウムの担持操作には、通常の
- 15 沈殿法、混練法、含浸法およびイオン交換法などの技術が利用できる。このように調製された触媒組成物は、必要があれば常法により焼成する。焼成は、窒素中または空気中において、300~600°Cの温度で 1~10 時間加熱して行うのが好ましい。次いで、水素雰囲気において、300~600°Cの温度で、1~10 時間処理するのが好ましい。
- 20 パラジウム担持金属酸化物と固体酸性化合物の混合方法は、両成分をそれぞれペレット化したのち物理的に混合してもよく、また、両成分を粉末にして物理的に混合したのち圧縮成形してペレット化してもよい。両成分の混合割合は、特に限定されることなく、各成分の種類あるいは反応条件などに応じて適宜選択すればよいが、通常は重量比で 1 : 10~10 : 1 程度であり、好ましくは 1 : 5~5 : 1 程度である。

このようにして調製された上記の各触媒にジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素との混合ガスを流通させることにより、水素または合成ガスが高収率で得られる。

5 本発明においては、原料のジメチルエーテルとともに水蒸気または二酸化炭素を供給する。水蒸気の場合の供給量は原料のジメチルエーテルに対し量論量以上であればよく、合成ガスを生成させる場合には、1～20 モル倍、好ましくは1～10 モル倍である。一方、水素を生成させる場合には1～30 モル倍好ましくは1～20 モル倍である。水蒸気の供給が1モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また20モル倍あるいは30モル倍より多いと経済的でな
10 い。一方、二酸化炭素の場合の供給量は原料のジメチルエーテルに対して0.8～2.0モル倍、好ましくは0.9～1.5モル倍である。二酸化炭素の供給が0.8モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また2.0モル倍より多いと、生成ガスに多量の二酸化炭素が残存して、二酸化炭素の除去が必要となり好ましくない。水蒸気と二酸化炭素を併用できることは言うまでもない。この
15 原料ガスには、ジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素以外の成分も含むことができる。二酸化炭素を用いた場合にその他の成分として水蒸気を加えるとH₂のモル比が高くなる。

特に、活性成分としてコバルトを用いた触媒および塩基性を有する金属酸化物にパラジウムを担持させた触媒の場合には、原料のジメチルエーテルとともに水
20 蒸気および／または二酸化炭素を供給する。水蒸気または二酸化炭素の一方を供給する場合の供給量は上述と同じである。一方、水蒸気と二酸化炭素をともに供給する場合には、水蒸気と二酸化炭素の合計がジメチルエーテルに対して1～10モル倍、好ましくは1～5モル倍である。水蒸気と二酸化炭素の合計が1モル倍より少ないと、高いジメチルエーテル転化率が得られず、また10モル倍より多いと経済的でなく、また二酸化炭素の除去が必要となり好ましくない。

この原料ガスには、ジメチルエーテルと水蒸気、二酸化炭素以外の成分も含むことができる。その他の成分として反応に不活性なガス、例えば窒素、不活性ガス、CO、H₂、メタン等を含むことができる。これらの含有量は 30 容量%以下が適当であり、これより多くなると反応速度の低下が問題になる。一方、空気(酸素)はジメチルエーテルが燃焼してしまうのでなるべく排除したほうがよく、許容含有量は空気として 5 %以下である。

反応温度は、ジメチルエーテルと水蒸気を供給して合成ガスを生成させる場合、200°C以上、好ましくは 250°C以上、特に好ましくは 300°C以上でかつ、600°C以下、好ましくは 500°C以下、より好ましくは 450°C以下、特に好ましくは 400°C以下である。また、ジメチルエーテルと二酸化炭素を供給して合成ガスを生成させる場合は 200°C以上、好ましくは 250°C以上、特に好ましくは 300°C以上で、かつ、600°C以下、好ましくは 500°C以下、特に好ましくは 450°C以下である。ジメチルエーテルと水蒸気を供給して水素を生成させる場合、150°C以上、好ましくは 200°C以上、特に好ましくは 250°C以上で、かつ、500°C以下、好ましくは 450°C以下、特に好ましくは 400°C以下である。銅、白金またはパラジウムを活性成分とする触媒は低温活性が大きい。反応温度が上記範囲より低いと高いジメチルエーテル転化率が得られず、かつ二酸化炭素の生成割合が増加して水素や合成ガスの収率を低下させ、また反応温度が上記範囲より高いと、合成ガス製造の場合にはメタンを主体とする炭化水素の生成が顕著となり、生成物中の水素や合成ガスの割合が低下して好ましくない。また、水素ガス製造の場合には、上記範囲より高いと副生するメタノールおよび一酸化炭素の割合が増加して水素の収率が低下し、特に銅触媒の場合には、活性成分である銅の粒子成長が著しくなつて、徐々に触媒が失活してくるので好ましくない。

反応圧力は常圧～10 kg/cm²が好ましい。反応圧力が 10 kg/cm²より高いとジメチルエーテル転化率が低下する。

空間速度(触媒 1 m³あたりの標準状態における混合ガスの供給速度 m³/h) は、合成ガス製造の場合は 1000~20000 m³/m³・h、水素製造の場合は 1000~50000 m³/m³・h、特に 30000 m³/m³・h 以下が好ましい。空間速度が上記範囲より大きいとジメチルエーテル転化率が低くなり、また上記範囲より小さいと反応器が極端に大きくなって経済的でない。

なお、本発明の方法においては、固定床、流動床のいずれの装置を用いてもよい。

本発明の触媒を用いて合成ガスを製造する場合、コバルト触媒ではジメチルエーテル転化率 70~100%程度、通常 80~100%程度で、合成ガスを収率 70~100%程度、通常 80~95%程度で得ることができる。得られた合成ガスの H₂/CO はモル比で 0.5~4 程度、通常 0.6~3 程度である。副生物については、メタノールは 2 以下、通常 1 以下、炭化水素は 20 以下、通常 10 以下である。

パラジウム担持塩基性金属酸化物触媒では、ジメチルエーテル転化率 60~100%程度、通常 80~100%程度で、合成ガスを収率 60~100%程度、通常 80~100%程度で得ることができる。得られた合成ガスの H₂/CO はモル比で 0.5~40 程度、通常 0.8~3.0 程度である。副生物については、メタノールは 1.0 以下、通常 0.5 以下、炭化水素は 10 以下、通常 5 以下である。

イリジウム触媒では、ジメチルエーテル転化率 60~100%程度、通常 70~100%程度で、合成ガスを収率 60~95%程度、通常 70~95%程度で得ることができる。副生物については、メタノールは 10%以下、通常 5%以下、炭化水素は 20%以下、通常 10%以下である。

白金触媒では、ジメチルエーテル転化率 60~100%程度、通常 70~100%程度で、合成ガスを収率 50~90%程度、通常 60~80%程度で得ることができる。副生物については、メタノールは 20%以下、通常 10%以下、炭化水素は 5%以下、通常 1%以下である。

ロジウム触媒では、ジメチルエーテル転化率 50~100%程度、通常 60~90%程度で、合成ガスを収率 50~90%程度、通常 60~80%程度で得ることができる。副生物については、メタノールは 10%以下、通常 5%以下、炭化水素は 20%以下、通常 10%以下である。

- 5 パラジウム担持金属酸化物と固体酸性化合物よりなる触媒では、ジメチルエーテル転化率 50~100%程度、通常 60~100%程度で、合成ガスを収率 40~90%程度、通常 50~90%程度で得ることができる。副生物については、メタノールは 20%以下、通常 5%以下、炭化水素は 20%以下、通常 5%以下である。

- 10 ニッケル触媒では、ジメチルエーテル転化率 60~95%程度、通常 70~90%程度で、合成ガスを収率 50~95%程度、通常 40~90%程度で得ることができる。副生物については、メタノールは 10%以下、通常 5%以下、炭化水素は 20%以下、通常 5%以下である。

- 15 二酸化炭素を用いた銅触媒では、ジメチルエーテル転化率 50~100%程度、通常 70~95%程度で、合成ガスを収率 50~100%程度、通常 70~95%程度で得ることができる。得られた合成ガスの H_2 / CO はモル比で 0.6~1.3 程度、通常 0.8~1.1 程度であり、副生する炭化水素は 5%以下、通常 2%以下である。

- 20 水素を製造する場合、銅触媒では、ジメチルエーテル転化率 60~100%程度、通常 80~100%程度で、水素を収率 55~100%程度、通常 80~95%程度で得ることができる。副生するメタノールは 10 以下、通常 5 以下、炭化水素は 0.5 以下、通常 0.3 以下、一酸化炭素は 10 以下、通常 5 以下である。

鉄触媒では、ジメチルエーテル転化率 80~100%程度、通常 90~100%程度で、水素を収率 70~100%程度、通常 80~100%程度で得ることができる。副生するメタノールは 0.5 以下、通常 0.3 以下、炭化水素は 5 以下、通常 2 以下、一酸化炭素は 10 以下、通常 5 以下である。

本発明の触媒を用いてジメチルエーテルより製造される水素や合成ガスは燃料

電池に使用することができる。

燃料電池による発電は、低公害・低騒音でエネルギーロスが少なく、設置条件や操作性などの面でも有利なことから、近年注目を集めている。

5 燃料電池は、原理的には燃料ガスである水素の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するエネルギー変換装置であるため、水素の安定した大量供給が必要となる。水素の大量供給は、例えば特開平7-48101号公報に記載されているように、メタンまたは天然ガス、プロパン、ブタンまたは石油ガス、ナフサ、灯油、軽油、合成石油などの炭化水素や水素を主成分とする都市ガス、メタノールなどを原燃料として用い、これをリフォーマー(改質器)により水素と炭酸ガスあるいは一酸化炭素に改質後、行われている。

10 こうした原燃料を、電気自動車のポータブル電源用や都市ガスを利用できない遠隔地の発電プラント用燃料電池に用いる場合は、運搬、貯蔵場所、安全性などの面から液体、あるいは簡単に液化できるプロパン、ブタン、ナフサ、灯油、軽油、合成石油、メタノールなどが好ましい。しかし、プロパン、ブタン、ナフサ、灯油、軽油、合成石油などの重質炭化水素を用いた場合は、改質時に触媒表面上にカーボン析出が生じるためリフォーマーの条件設定を注意深く制御しないと改質効率の低下を招くという問題がある。酸素を含むメタノールには、カーボン析出の問題はないが、改質過程で腐食性の強いギ酸が生じるため改質器の腐食が問題となる。

20 一方、低品位炭から灰分、イオウを含まないクリーンでハンドリング性のよいジメチルエーテルを大量、安価に合成し燃料に利用しようという国家的なプロジェクトが計画されている。ジメチルエーテルは数気圧に加圧すると容易に液化するため、運搬、貯蔵場所、安全性などの面からも、環境保全の面からも、燃料電池などの新規用途への利用が期待される。

しかしながら、これまでジメチルエーテルを燃料電池に適用した例は開示され

ていない。

本発明者等は、ジメチルエーテルが、通常の燃料電池用原燃料を燃料ガスに改質するリフォーマーにより、燃料ガスとして問題なく改質できるかどうかを検討した。

5 表 1 に改質後のガス組成を天然ガス(メタン)の場合と比較して示す。

ジメチルエーテルを通常のリフォーマーにより改質しても、天然ガスと同様に、水素、一酸化炭素、水蒸気に改質できることが分かる。

したがって、ジメチルエーテルは燃料電池の原燃料として問題なく利用できる。

表 1

10

原燃料	H ₂ O	H ₂	CO	その他
ジメチルエーテル	27.3	47.6	12.6	12.5
メタン	29.2	51.1	9.1	10.6

単位は vol. %

15

また、固体電解質型燃料電池の場合は、その運転温度が約 1000℃と高いため、メタンと水蒸気をリフォーマーを通さずに燃料ガスとして直接燃料極(アノード)に供給して、電池内で改質して固体電解質型燃料電池の低コストかを図る技術が既に知られているが、ジメチルエーテルと水蒸気を含む混合ガスを燃料ガスとして直接供給しても、問題なく発電が可能であった。

20

図 1 に、リフォーマーを備えた燃料電池の構成図を示す。図で、1 は燃料電池、3 は空気供給ライン、4 はジメチルエーテル供給ライン、5 は水蒸気供給ライン、6 はリフォーマーを表わす。

ジメチルエーテルを原燃料として用い、水蒸気とともにリフォーマー 6 へ供給し水素と一酸化炭素あるいは二酸化炭素に改質後、燃料電池 1 のアノードへ、また、酸化剤ガスである空気を燃料電池 1 のカソードへ供給することにより、発電が可能となる。

図 2 に、固体電解質型燃料電池の構成図を示す。図で、2 は固体電解質型燃料

電池を表わす。

ジメチルエーテルと水蒸気を含む混合ガスをリフォーマーを通さずに直接固体電解質型燃料電池 2 のアノードへ供給すると、1000℃近くの高温で触媒作用を有する電極材料と接触するため、ジメチルエーテル 4 はアノードで水素と一酸化炭素あるいは二酸化炭素などに改質されるため、酸化剤ガスである空気を固体電解質型燃料電池 2 のカソードへ供給すれば、発電が可能となる。

ジメチルエーテルと水蒸気を含む混合ガスには、アルゴンなどの不活性ガスが含まれても問題ない。

本発明の触媒を用いて、ジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを原動機用燃料として使用して、発電することができる。

従来、ジメチルエーテルを使用して発電する方法が、いくつか知られている。

例えば、特開平 2-9833 号公報および特開平 3-52835 号公報には、合成ガスからジメチルエーテルとメタノールを併産して貯蔵し、これを総合ガス化複合サイクル発電プラントで、天然ガス発電のピーク時に使用する発電方法が開示されている。

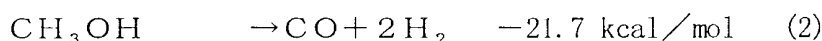
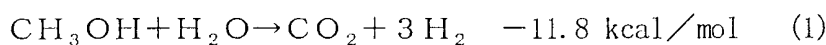
一方、メタノール改質ガスを使用する発電方法が公知である。この方法は、発電用の燃料として使用する合成ガスまたは水素ガスを、メタノールの改質または分解により得る方法である。

メタノール改質発電法において、吸熱反応である改質または分解反応に、発電用タービンの排気や燃焼排ガスを利用して、増熱する方法も提案されている。例えば、特開昭 62-132701 号公報には、メタノールと水から合成ガスを製造するメタノール分解装置において、反応の進行および原料ガスの蒸発加熱に必要な熱供給用熱媒加熱炉の燃焼排ガスの熱量を、原料の加熱に利用する、熱回収方法が開示されている。

しかしながら、特開平 2-9833 号公報および特開平 3-52835 号公報に開示さ

れた発電方法においては、具体的な発電方法に関する記載が一切ない。

また、メタノール改質発電法では、原料メタノールの改質または分解に、発電用タービンの排気や燃焼排ガス廃熱を使用して増熱することによって、発電の効率が向上することになるが、メタノールの水蒸気改質反応およびメタノールの分解反応で回収できる熱量は、それぞれ(1)および(2)式に示すように、必ずしも大きいとはいえない。

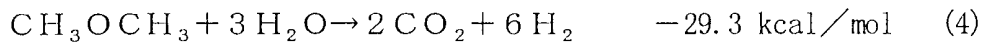
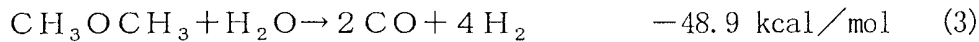


また、メタノールは毒性を有するため、その取り扱い注意を要するなどの問題があった。

本発明者らは、本発明者らが先に開発した、ジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得る方法に着目し、このガスを原動機用燃料として使用して、発電する方法を案出するに至った。

この方法は、ジメチルエーテルに水蒸気または炭酸ガスを加えて触媒反応させることによりジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを原動機用燃料として使用することを特徴とする、ジメチルエーテル改質ガスを使用する発電方法であり、ジメチルエーテルと水蒸気または炭酸ガスとを反応させて合成ガスまたは水素ガスを生成させる触媒を充填した改質反応器と、該合成ガスまたは水素ガスを燃焼させる燃焼器と、該燃焼器で発生する燃焼排ガスによって回転するガスタービンを有する発電機よりなる発電装置を使用するものである。

本発明に係わるジメチルエーテルの改質反応は、次の(3)～(5)式に示したように吸熱反応の熱量が大きく、したがって既存技術であるメタノールの改質反応と比較して、1.5～2.5倍の廃熱回収が可能であり、その分、改質ガスの燃焼時の熱量も増加する。



例えば、15,580 kcal/Nm³の総発熱量を有する1 Nm³のジメチルエーテルを、
 5 (3)式にしたがって水蒸気改質すると、2 Nm³の一酸化炭素と4 Nm³の水素から成
 る6 Nm³の合成ガスが得られ、この合成ガス総発熱量は18,240 kcalとなり、増
 熱量は2,660 kcalで、また増熱率（増熱量をジメチルエーテルの総発熱量で除
 して、100倍した値）は17.1%と計算される。これに対し、メタノールの改質反
 応では、8,150 kcal/Nm³の総発熱量を有する1 Nm³のメタノール蒸気を、例え
 10 ば(2)式にしたがって分解すると、1 Nm³の一酸化炭素と2 Nm³の水素から成
 る3 Nm³の合成ガスが得られ、この合成ガス総発熱量は9,120 kcalとなり、増熱
 量は970 kcalで、また増熱率（増熱量をメタノール蒸気の総発熱量で除して、100
 倍した値）は11.9%と計算される。

また、ジメチルエーテルは、スプレー用の噴出剤としてすでに利用されており、
 15 メタノールに比べて毒性が極めて小さいことが確認されている。

この発明方法においては、ジメチルエーテルの改質反応に必要な反応熱を、製
 鉄所や発電所などで発生する200～500℃の中低温廃熱で与えることが好ましい。
 例えば製鉄所の焼結工場で発生するクーラー排ガス顕熱を使用し、あるいは発電
 所のガスタービンの排気を利用することにより、得られる改質ガスに改質反応の
 20 熱量に相当する発熱量の増加が見込める。しかもジメチルエーテルの改質反応は、
 上記の触媒の存在下で行うことにより、200～500℃の温度で進行し、中低温の
 廃熱あるいは排気の回収に適している。

ジメチルエーテルの改質ガスは、水素または水素と一酸化炭素を主体とした気
 体燃料であり、ガスタービン等の発電用原動機の燃料として使用する。燃焼方法
 は通常の燃焼方法のほか、触媒燃焼や希薄ガス燃焼など、低温燃焼も可能であり、

この場合、窒素酸化物の発生抑制が期待できる。

燃焼条件はLNGやLPGを用いた従来の方法と同様でよい。

本発明の触媒を用いて、ジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを使用して鉄鉱石や回収屑鉄を還元することができる。

5 従来、鉄鉱石を還元して還元鉄を製造する方法において、還元ガスである合成ガスまたは水素ガスを製造する方法はいくつか知られている。

例えば、(1)石炭のガス化による方法、(2)天然ガス、LPG、ナフサなどを原料とする炭化水素の水蒸気改質方法、(3)天然ガス、LPG、ナフサ、重質油などを原料とする炭化水素の部分酸化方法などがある。

10 しかしながら、上記(1)の石炭ガス化法においては、極めて複雑でかつ高価な石炭ガス化炉が必要であり、装置が大規模なプラントとなるなどの問題があった。また(2)の炭化水素の水蒸気改質方法においては、反応が大きな吸熱であり、反応の進行に700～1200℃の高温を必要とするため、特殊な改質炉が必要であり、また使用する触媒に高い耐熱性が要求されるなどの問題があった。上記(3)の炭

15 化水素の部分酸化方法においても、1200～1500℃の高温を必要とするために特殊な部分酸化炉が必要であり、また反応に伴って大量のすすが生成するためその処理が問題となり、さらに触媒を使用する場合には、触媒表面に炭素質物質が多量に析出して触媒が劣化するなどの問題があった。

本発明者らは、本発明の触媒を用いてジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得る方法、このガスを使用して鉄鉱石や回収屑鉄を還元する方法を案出するに至った。

20

この方法は、ジメチルエーテルに水蒸気または炭酸ガスを加えて触媒反応させることによりジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを使用して鉄鉱石や回収屑鉄を還元することを特徴とする還元鉄の製造方法、ジメチルエーテルの改質反応を、鉄鉱石や回収屑鉄を還元した水蒸気および炭酸

5 ガスを含む排ガスを使用して行うことを特徴とする上記に記載の還元鉄の製造方法、ジメチルエーテル改質反応の加熱に、鉄鉱石や回収屑鉄を還元した排ガスの顕熱を利用することを特徴とする上記の還元鉄の製造方法よりなり、ジメチルエーテルと水蒸気または炭酸ガスとを反応させて合成ガスまたは水素ガスを生成させる触媒を充填した改質反応器と、鉄鉱石や回収屑鉄を充填した還元炉よりなり、該改質反応器で生成した合成ガスまたは水素ガスが還元炉に供給されるよう接続されていることを特徴とする還元鉄の製造装置を使用するものである。

ジメチルエーテル改質ガスを使用する鉄鉱石や回収屑鉄の還元炉については、その型式が特に限定されることはなく、すでに公知のシャフト型炉、キルン型炉、10 流動床型炉、回転炉床型炉のいずれも型式の炉も使用可能である。

還元条件は従来公知の方法と同様でよく、温度は 800～1100℃程度、圧力は大気圧～10 気圧程度、時間は 2～8 時間程度でよい。

本発明では、この水蒸気または炭酸ガスの一部あるいは全部に鉄鉱石を還元した排ガスに含まれている水蒸気や炭酸ガスをしようすることが好ましい。この排15 ガスの組成としては水蒸気 0～5 容量%程度、炭酸ガス 0～5 容積%程度、窒素 0～5 容積%程度、酸素 0～1 容積%程度であり、中低温排ガスの温度は還元炉出口付近で 300～500℃程度である。

実施例

実施例 1～4

20 硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 91 g、硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 73 g および硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 368 g をイオン交換水約 2 l に溶解した水溶液と、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) 約 250 g をイオン交換水約 2 l に溶解した水溶液とを、約 80℃ に保温したイオン交換水約 5 l の入ったステンレス製容器中に、pH が 8.0 ± 0.5 に保持されるように調節しながら、約 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約 1 時間保持して熟成を行った。

なお、この間に pH が 8.0 ± 0.5 から外れるようであれば、約 1 mol/l の硝酸水溶液または約 1 mol/l の炭酸ナトリウム水溶液を滴下して、pH を 8.0 ± 0.5 に合わせた。次に、生成した沈澱を濾過した後、洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用いて洗浄した。得られたケーキを 120°C で 24 時間乾燥した後、さらに空气中 350°C で 5 時間焼成した。さらにこのものを 20~40 メッシュに分級して目的の触媒を得た。

得られた触媒の組成は $\text{CuO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 30 : 20 : 50$ (重量比) であった。

実施例 5~8

10 実施例 1~4 の方法において、硝酸亜鉛の代わりに硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 105 g を用いる以外、実施例 1~4 と同じ方法により触媒を調製した。

得られた触媒の組成は $\text{CuO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 30 : 20 : 50$ (重量比) であった。

15 反応方法

内径 20 mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと二酸化炭素を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

20 反応条件および実験結果

反応条件および実験結果を表 2, 3 に示す。

$$\text{合成ガス収率(\%)} = \frac{1/6 \times (\text{CO生成速度} + \text{H}_2\text{生成速度})}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

$$\text{炭化水素収率(\%)} = \frac{\Sigma [n/2 \times \text{炭化水素(炭素数 } n) \text{ 生成速度}]}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

各速度の単位は全て [mol / g-cat · h]

5

10

15

20

表 2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
触媒 (重量比)		CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30 : 20 : 50)				
5 条件	温度 (°C)	250	300	350	300	
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	2	
	空間速度 (h ⁻¹)	5000	5000	5000	3000	
10 反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		74.8	78.2	83.1	85.5
	収率 (%)	合成ガス	74.1	76.0	79.8	85.1
		炭化水素	0.7	2.2	3.7	0.4
	合成ガス中H ₂ /CO (モル比)		0.98	0.92	0.86	0.72

表 3

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	
触媒 (重量比)		CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30 : 20 : 50)				
15 条件	温度 (°C)	250	300	350	300	
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	2	
	空間速度 (h ⁻¹)	5000	5000	5000	3000	
20 反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		69.3	73.5	77.4	80.7
	収率 (%)	合成ガス	69.0	72.1	75.6	80.6
		炭化水素	0.3	1.4	1.8	0.1
	合成ガス中H ₂ /CO (モル比)		0.99	0.95	0.91	0.89

実施例 9～11

硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 91 g、硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 39 g、硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 37 g および硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 368 g をイオン交換水約 2 l に溶解した水溶液と、
5 水酸化ナトリウム約 200 g をイオン交換水約 2 l に溶解した水溶液とを、約 60°C に保温したイオン交換水約 5 l の入ったステンレス製容器中に、pH が 8.0 ± 0.5 に保持されるように調節しながら、約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約 1 時間保持して熟成を行った。なお、この間に pH が 8.0 ± 0.5 から外れるようであれば、約 1 mol/l の硝酸水溶液または約 1 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pH を 8.0 ± 0.5 に合わせた。次に、生成した沈澱を濾過した後、洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用いて洗浄した。得られたケーキを 120°C で 24 時間乾燥した後、さらに空气中 350°C で 5 時間焼成した。さらにこのものを 20～40 メッシュに分級して目的の触媒を得た。

得られた触媒の組成は $\text{CuO} : \text{NiO} : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 30 : 10 : 10 : 50$
15 (重量比) であった。

実施例 12

実施例 9～11 の方法において、硝酸ニッケルの代わりに硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 53 g を用いる以外、実施例 9～11 と同じ方法により触媒を調製した。

得られた触媒の組成は $\text{CuO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 30 : 10 : 10 : 50$
20 (重量比) であった。

実施例 13

実施例 9～11 の方法において、硝酸ニッケルの代わりに硝酸マンガン ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 33 g を用いる以外、実施例 9～11 と同じ方法により触媒を調製した。

得られた触媒の組成は $\text{CuO} : \text{MnO}_2 : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 30 : 10 : 10 : 50$ (重量比) であった。

実施例 14

5 実施例 13 の方法において、硝酸亜鉛の代わりに硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 53 g を用いる以外、実施例 9 ~ 11 と同じ方法により触媒を調製した。

得られた触媒の組成は $\text{CuO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{MnO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 30 : 10 : 10 : 50$ (重量比) であった。

反応方法

10 内径 20mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

反応条件および実験結果

反応条件および実験結果を表 4, 5 に示す。

15

$$\text{水素収率}(\%) = \frac{\frac{1}{6} \times (\text{H}_2 \text{生成速度} - 2 \times \text{CO生成速度}) + \frac{1}{4} \times \text{CO生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

20

$$\text{メタノール収率}(\%) = \frac{\frac{1}{2} \times \text{メタノール生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

$$\text{CO収率}(\%) = \frac{\frac{1}{4} \times \text{CO生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

各速度の単位は全て $[\text{mol} / \text{g-cat} \cdot \text{h}]$

表 4

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	
触媒 (重量比)		CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	
条件	温度 (°C)	200	250	300	
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	10	10	10	
	空間速度 (h ⁻¹)	15000	15000	15000	
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		83.3	98.1	100
	収率 (%)	水素	79.2	92.0	88.5
		メタン	2.5	3.8	6.2
		炭化水素	0.1	0.1	0.3
CO		1.5	2.2	4.9	

表 5

		実施例 12	実施例 13	実施例 14	
触媒 (重量比)		CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:10:10:50)	
条件	温度 (°C)	250	250	250	
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	10	10	10	
	空間速度 (h ⁻¹)	15000	15000	15000	
反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		94.3	92.2	91.8
	収率 (%)	水素	86.4	85.1	84.6
		メタン	4.3	4.1	3.8
		炭化水素	0.1	0.1	0.1
CO		3.5	2.9	3.3	

実施例 15~17

硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 405 g、硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 79 g、および硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 37 g をイオン交換水約 2 l に溶解した水溶液と、水酸化ナトリウム約 180 g をイオン交換水約 2 l に溶解した水溶液とを、約 80°C に保温したイオン交換水約 5 l の入ったステンレス製容器中に、pH が 8.0 ± 0.5 に保持されるように調節しながら、約 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま約 1 時間保持して熟成を行った。なお、この間に pH が 8.0 ± 0.5 から外れるようであれば、約 1 mol/l の硝酸水溶液または約 1 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、pH を 8.0 ± 0.5 にあわせた。次に、生成した沈澱を濾過した後、洗浄液に硝酸イオンが検出されなくなるまでイオン交換水を用いて洗浄した。得られたケーキを 120°C で 24 時間乾燥した後、さらに空气中 350°C で 5 時間焼成した。さらにこのものを 20~40 メッシュに分級して目的の触媒を得た。

得られた触媒の組成は $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 80 : 15 : 5$ (重量比) であった。

実施例 18~20

実施例 15~17 の方法において、硝酸クロムの代わりに硝酸亜鉛 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 55 g を用いる以外、実施例 15~17 と同じ方法により触媒を調製した。

得られた触媒の組成は $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 80 : 15 : 5$ (重量比) であった。

反応方法

内径 20 mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフに

より分析した。

反応条件および実験結果

反応条件および実験結果を表 6, 7 に示す。

5

10

15

20

表 6

		実施例 15	実施例 16	実施例 17	
触 媒 (重量比)		$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (80:15:5)			
5 条 件	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	300	350	400	
	CO_2 /ジメチルエーテル (モル比)	10	10	10	
	空 間 速 度 (h^{-1})	25000	25000	25000	
10 反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		93.7	100	100
	収 率 (%)	水素	91.9	95.8	93.6
		メタノール	0.1	0.1	0.2
		炭化水素	0.2	0.9	1.9
		CO	1.5	3.2	4.3

表 7

		実施例 18	実施例 19	実施例 20	
触 媒 (重量比)		$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (80:15:5)			
15 条 件	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	300	350	400	
	CO_2 /ジメチルエーテル (モル比)	10	10	10	
	空 間 速 度 (h^{-1})	25000	25000	25000	
20 反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		89.1	100	100
	収 率 (%)	水素	87.6	94.0	92.1
		メタノール	0.1	0.1	0.1
		炭化水素	0.1	1.3	1.1
		CO	1.3	4.6	6.7

実施例 21~28

酢酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 49.4 g をイオン交換水約 300 ml に溶解させ、さらにこの水溶液に γ -アルミナ (日揮化学製、N612) 90 g を投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、120°C で 24 時間乾燥し、さらに空气中、500°C で 3 時間焼成した。ついで水素気流中、500°C で 3 時間処理を行って触媒を得た。

得られた触媒の組成は、 $\text{Co} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 : 90$ (重量比) であった。

反応方法

内径 20 mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気および/または二酸化炭素を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマグラフにより分析した。

反応条件および実験結果

反応条件および実験結果を表 8, 9 に示す。

$$\text{CO}_2 \text{ 収率} (\%) = \frac{1/2 \times \text{CO}_2 \text{ 生成速度}}{\text{ジメチルエーテル供給速度}} \times 100$$

各速度の単位は全て $[\text{mol} / \text{g-cat} \cdot \text{h}]$

表 8

		実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	
反 応 条 件	温 度 (°C)	250	300	350	400	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	4	4	4	4	
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	0	0	0	0	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	8000	8000	8000	8000	
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)	93.8	100	100	100	
	収 率 (%)	合成ガス	84.6	91.8	92.0	88.8
		メタン	0.3	0.3	0.5	0.9
		炭化水素	0.4	1.1	3.1	6.5
		CO ₂	8.5	6.8	4.4	3.6
合成ガス中 H ₂ /CO (モル比)	2.63	2.45	2.36	2.22		

表 9

		実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	
反 応 条 件	温 度 (°C)	300	400	500	350	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	0	0	0	2	
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	0.5	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	5000	5000	5000	5000	
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)	83.7	100	100	96.8	
	収 率 (%)	合成ガス	80.1	88.4	84.1	90.4
		メタン	0	0	0	0.6
		炭化水素	3.6	8.9	15.9	2.5
		CO ₂	—	—	—	3.3
合成ガス中 H ₂ /CO (モル比)	0.96	0.88	0.61	1.53		

実施例 29, 30

- 塩酸 6ml および塩化パラジウム (PdCl_2) 8.33 g をイオン交換水約 500ml に溶解させた水溶液に、酸化亜鉛 (関東化学製, 試薬特級) 100 g を投入して、蒸発乾固した。これを、空气中 120°C で 24 時間乾燥し、さらに空气中、500°C で 3 時間焼成した。ついで、このものを水酸化ナトリウム 10 g をイオン交換水約 1000ml に溶解した水溶液中に投入し、50°C に加熱して、約 1 時間の処理を行った後、塩素イオンが検出されなくなるまで洗浄し、120°C で 24 時間乾燥した。さらに、このものを圧縮成型により、20~40 メッシュに整粒した後、水素気流中、500°C で 3 時間処理を行って触媒を得た。
- 10 得られた触媒の組成は、 $\text{Pd} : \text{ZnO} = 5 : 100$ (重量比) であった。

実施例 31, 32

実施例 29, 30 の方法において、酸化亜鉛の代わりに酸化セリウム (関東化学製, 試薬特級) を用いる以外、実施例 29, 30 と同じ方法により触媒を調製した。

得られた触媒の組成は、 $\text{Pd} : \text{CeO}_2 = 5 : 100$ (重量比) であった。

15 実施例 33, 34

- 塩酸 6 ml および塩化パラジウム (PdCl_2) 8.33 g をイオン交換水約 500ml に溶解させた水溶液に、 γ -アルミナ (日揮化学製, N 6 1 2) 100 g を投入して、蒸発乾固した後、空气中 120°C で 24 時間乾燥し、さらに空气中、500°C で 3 時間焼成した。ついでこのものを水酸化ナトリウム 50 g をイオン交換水約 1000ml に溶解した水溶液中に投入し、50°C に加熱して、約 1 時間の処理を行った後、洗浄を行うことなく、分離したのみで乾燥した。さらにこのものを圧縮成型により、20~40 メッシュに整粒した後、水素気流中、500°C で 3 時間処理を行って触媒を得た。
- 20

得られた触媒の組成は、 $\text{Pd} : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 : 0.4 : 100$ (重量比) であった。

実施例 35, 36

塩酸 6 ml および塩化パラジウム (PdCl_2) 8.33 g をイオン交換水約 500ml に溶解させた水溶液に、シリカゲル (富士ディヴィソン化学, ID) 100 g を投入して、蒸発乾固した。これを、空气中 120°C で 24 時間乾燥し、さらに空气中、
5 500°C で 3 時間焼成した。ついで、このものを水酸化カルシウム 10 g をイオン交換水約 1000ml に溶解した水溶液中に投入し、50°C に加熱して、約 1 時間の処理を行った後、洗浄、乾燥を行った。さらにこのもの約 80 g を、水酸化カルシウム 6.6 g をイオン交換水約 200ml に溶解した水溶液に投入し、蒸発乾固した後、乾燥した。このものを圧縮成型により、20~40 メッシュに整粒した後、水素気
10 流中、500°C で 3 時間処理を行って触媒を得た。

得られた触媒の組成は、 $\text{Pd} : \text{CaO} : \text{SiO}_2 = 5 : 5 : 100$ (重量比) であった。

反応方法

内径 20mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管
15 にジメチルエーテルと水蒸気および／または二酸化炭素を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

反応条件および実験結果

20 反応条件および実験結果を表 10, 11 に示す。

表 10

		実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	
触 媒 (重量比)		Pd-ZnO (5 : 100)		Pd-CeO ₂ (5 : 100)		
反 応 条 件	温 度 (°C)	300	350	300	350	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	5	0	5	0	
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	0	1	0	1	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	12000	7000	12000	7000	
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		99.7	89.4	91.4	90.2
	収 率 (%)	合成ガス	93.6	87.2	83.4	87.6
		メタン	0.2	0	0.3	0
		炭化水素	2.8	2.2	3.3	2.6
		CO ₂	3.1	—	4.4	—
合成ガス中 H ₂ /CO (モル比)		2.46	0.95	2.20	0.84	

表 11

		実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	
触 媒 (重量比)		Pd-Na ₂ O-Al ₂ O ₃ (5 : 0.4 : 100)		Pd-CaO-SiO ₂ (5 : 5 : 100)		
反 応 条 件	温 度 (°C)	300	350	300	350	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	5	0	5	0	
	CO ₂ /ジメチルエーテル (モル比)	0	1	0	1	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	12000	7000	12000	7000	
反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		88.9	84.9	95.1	73.8
	収 率 (%)	合成ガス	79.5	83.7	86.1	72.1
		メタン	0.1	0	0.1	0.1
		炭化水素	4.1	1.2	5.1	1.7
		CO ₂	5.2	—	3.8	—
合成ガス中 H ₂ /CO (モル比)		2.38	0.88	2.51	0.89	

実施例 37～42

塩化イリジウム (IrCl_3) 0.777 g をイオン交換水約 300ml に溶解させ、さらにこの水溶液に γ -アルミナ (触媒学会, Al_2O_3) 99.5 g を投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、120°C で 24 時間乾燥し、さらに空

5 氣中、500°C で 3 時間焼成した。ついで水素気流中、500°C で 3 時間処理を行って触媒を得た。

得られた触媒の組成は、 $\text{Ir} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 : 99.5$ (重量比) であった。

反応方法

内径 20mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管

10 にジメチルエーテルと水蒸気を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

反応条件および実験結果

反応条件および実験結果を表 12, 13 に示す。

15

20

表 12

		実施例 37	実施例 38	実施例 39	
触 媒 (重量比)		Ir-Al ₂ O ₃ (0.5 : 99.5)			
5 条 件	温 度 (°C)	350	400	450	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	
10 反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		18.7	40.2	98.7
	収 率 (%)	合成ガス	4.7	14.5	73.0
		メタノール	14.0	13.7	2.9
		炭化水素	0	12.1	22.8
CO ₂		0	0	0	

表 13

		実施例 40	実施例 41	実施例 42	
触 媒 (重量比)		Ir-Al ₂ O ₃ (0.5 : 99.5)			
15 条 件	温 度 (°C)	450	450	450	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	3	5	10	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	
20 反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		98.0	97.3	99.5
	収 率 (%)	合成ガス	83.2	89.5	95.6
		メタノール	1.1	0.3	0.2
		炭化水素	13.7	7.5	3.7
CO ₂		0	0	0	

実施例 43～48

塩化白金 ($PtCl_4$) 0.863 g を 10wt% の塩酸水溶液約 300ml に溶解させ、さらにこの水溶液に γ -アルミナ (触媒学会, $AlO-4$) 99.5 g を投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、120°C で 24 時間乾燥し、さらに空

5 氣中、500°C で 3 時間焼成した。ついで水素気流中、500°C で 3 時間処理を行って触媒を得た。

得られた触媒の組成は、 $Pt : Al_2O_3 = 0.5 : 99.5$ (重量比) であった。

反応方法

内径 20mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管

10 にジメチルエーテルと水蒸気を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

反応条件および実験結果

反応条件および実験結果を表 14, 15 に示す。

15

20

表 14

		実施例 43	実施例 44	実施例 45		
触媒 (重量比)		Pt-Al ₂ O ₃ (0.5 : 99.5)				
5	条件	温度 (°C)	300	350	400	
		H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	
		空間速度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	
10	反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)	21.6	40.2	98.0	
		収率 (%)	合成ガス	7.1	19.3	52.9
			メタノール	9.3	11.7	45.1
			炭化水素	2.2	12.5	0
CO ₂	3.0		0	0		

表 15

		実施例 46	実施例 47	実施例 48		
触媒 (重量比)		Pt-Al ₂ O ₃ (0.5 : 99.5)				
15	条件	温度 (°C)	400	400	400	
		H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	3	5	10	
		空間速度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	
20	反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)	96.6	95.9	97.6	
		収率 (%)	合成ガス	74.1	79.4	83.6
			メタノール	18.7	11.4	4.3
			炭化水素	0	0	0
CO ₂	3.8		5.1	9.7		

実施例 49～54

硝酸ロジウム ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$) 1.40 g をイオン交換水約 300ml に溶解させ、さらにこの水溶液に γ -アルミナ (触媒学会, ALO-4) 99.5 g を投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、120℃で 24 時間乾燥し、さらに空气中、500℃で 3 時間焼成した。ついで水素気流中、500℃で 3 時間処理を行って触媒を得た。

得られた触媒の組成は、 $\text{Rh} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 : 99.5$ (重量比) であった。

反応方法

内径 20mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

反応条件および実験結果

反応条件および実験結果を表 16, 17 に示す。

表 16

		実施例 49	実施例 50	実施例 51	
触媒 (重量比)		Rh-Al ₂ O ₃ (0.5 : 99.5)			
5 条件	温度 (°C)	350	400	450	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	
	空間速度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	
10 反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		19.1	65.3	89.7
	収率 (%)	合成ガス	7.4	40.5	65.5
		メタノール	11.7	7.2	1.8
		炭化水素	0	17.6	22.4
CO ₂		0	0	0	

表 17

		実施例 52	実施例 53	実施例 54	
触媒 (重量比)		Rh-Al ₂ O ₃ (0.5 : 99.5)			
15 条件	温度 (°C)	400	400	400	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	3	5	10	
	空間速度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	
20 反応成績	ジメチルエーテル転化率 (%)		72.1	88.6	90.9
	収率 (%)	合成ガス	57.0	76.5	78.7
		メタノール	3.1	1.3	0.5
		炭化水素	10.5	7.0	2.8
CO ₂		1.5	3.8	8.9	

実施例 55～56

塩酸 5ml に塩化パラジウム (PdCl_2) 0.833 g を溶解させ、さらにこれにイオン交換水を加えて約 500ml とした水溶液に、シリカゲル (触媒学会, SiO_2) 99.5 g を投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、 120°C で 24 時間乾燥し、さらに空气中、 500°C で 3 時間焼成した。ついで、このものを 20～40 メッシュに整粒した後、水素気流中、 500°C で 3 時間処理を行った。このものの組成は、 $\text{Pd} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 : 99.5$ (重量比) であった。さらに、このものと、20～40 メッシュに整粒した γ -アルミナ (触媒学会, Al_2O_3) とを、重量比で 1 : 1 に物理的に混合して触媒を得た。

10 実施例 60～64

塩酸 5 ml に塩化パラジウム (PdCl_2) 0.833 g を溶解させ、さらにこれにイオン交換水を加えて約 500ml とした水溶液に、シリカゲル (触媒学会, SiO_2) 98.5 g を投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、 120°C で 24 時間乾燥し、さらに空气中、 500°C で 3 時間焼成した。ついで、このものを、約 500ml のイオン交換水に炭酸カリウム (K_2CO_3) 1.46 g を溶解した水溶液に投入して、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、 120°C で 24 時間乾燥し、さらに空气中 500°C で 3 時間焼成した。さらに、このものを 20～40 メッシュに整粒した後、水素気流中、 500°C で 3 時間処理を行った。このものの組成は、 $\text{Pd} : \text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.5 : 1.0 : 98.5$ (重量比) であった。さらにまた、このものと、20～40 メッシュに整粒した γ -アルミナ (触媒学会, Al_2O_3) とを、重量比で 1 : 1 に物理的に混合して触媒を得た。

実施例 65～69

実施例 55～59 の方法において、シリカゲルの代わりにチタニア (触媒学会, TiO_2) を用いる以外、実施例 55～59 と同じ方法により触媒を調製した。

反応方法

内径 20mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気および／または二酸化炭素を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

5 以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

反応条件および実験結果

反応条件および実験結果を表 18～20 に示す。

10

15

20

表 18

		実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58	実施例 59	
触 媒 (重量比)		Pd/SiO ₂ +Al ₂ O ₃ ((0.5 : 99.5) : 100)					
5 反 応	温 度 (°C)	350	400	450	400	400	
	H ₂ O/シメチルエーテル (モル比)	1	1	1	5	10	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	10000	10000	
10 反 応 成 績	シメチルエーテル転化率 (%)		40.6	81.6	95.6	93.7	97.3
	収 率 (%)	合成ガス	22.7	48.1	40.2	81.5	76.2
		メタン	8.5	3.3	1.9	0.3	0.3
		炭化水素	9.3	30.2	53.5	10.7	16.4
		CO ₂	0	0	0	1.2	4.4

表 19

		実施例 60	実施例 61	実施例 62	実施例 63	実施例 64	
触 媒 (重量比)		Pd-K ₂ O/SiO ₂ +Al ₂ O ₃ ((0.5 : 1.0 : 98.5) : 100)					
15 反 応	温 度 (°C)	350	400	450	400	400	
	H ₂ O/シメチルエーテル (モル比)	1	1	1	5	10	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	10000	10000	
20 反 応 成 績	シメチルエーテル転化率 (%)		28.0	24.4	40.9	48.6	76.9
	収 率 (%)	合成ガス	4.5	5.6	8.2	42.1	72.7
		メタン	23.5	18.1	7.8	5.5	2.2
		炭化水素	0	0.7	24.9	0.1	0.1
		CO ₂	0	0	0	0.4	1.9

表 20

		実施例 65	実施例 66	実施例 67	実施例 68	実施例 69	
触 媒 (重量比)		Pd-TiO ₂ +Al ₂ O ₃ (0.5 : 99.5) : 100)					
5 反 応	温 度 (°C)	350	400	450	400	400	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	5	10	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	10000	10000	
10 反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		23.4	29.5	46.8	69.9	83.5
	収 率 (%)	合成ガス	11.5	17.4	15.9	60.2	76.6
		メタン	2.8	8.0	12.6	4.6	1.1
		炭化水素	5.9	2.1	16.8	1.6	0.9
		CO ₂	3.3	2.1	1.4	3.5	4.9

実施例 70~72

15 硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 24.8 gをイオン交換水約 300ml に溶解させ、さらにこの水溶液にγ-アルミナ(触媒学会, ALO-4) 95 gを投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、120°Cで 24 時間乾燥し、さらに空气中、500°Cで 3 時間焼成した。ついで水素気流中、500°Cで 3 時間処理を行って触媒を得た。

得られた触媒の組成は、Ni : Al₂O₃ = 5 : 95 (重量比) であった。

20 実施例 73~75

硝酸ニッケル(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 32.1 gをイオン交換水約 300ml に溶解させ、さらにこの水溶液にγ-アルミナ(触媒学会, ALO-4) 90 gを投入し、蒸発乾固した。そして、このものを空气中、120°Cで 24 時間乾燥し、さらに空气中、500°Cで 3 時間焼成した。ついで硫化水素と水素とのモル比が 1 :

1 の硫化水素と水素の混合ガス気流中において、500°Cで3時間処理を行って触媒を得た。

得られた触媒の組成は、NiS : Al₂O₃ = 10 : 90 (重量比) であった。

反応方法

- 5 内径 20mm のステンレス製反応管に所定量の上記触媒を充填した。この反応管にジメチルエーテルと水蒸気を所定量供給して、所定の温度で反応させた。

以上の操作により得られた反応生成物および未反応物はガスクロマトグラフにより分析した。

反応条件および実験結果

- 10 反応条件および実験結果を表 21, 22 に示す。

15

20

表 21

		実施例 70	実施例 71	実施例 72	
触 媒 (重量比)		Ni-Al ₂ O ₃ (5 : 95)			
5 条 件	温 度 (°C)	350	400	450	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	
10 反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		31.4	69.7	91.0
	収 率 (%)	合成ガス	17.6	41.8	57.3
		メタノール	10.0	5.6	0.9
		炭化水素	3.8	22.3	32.8
		CO ₂	1.5	3.2	4.3

表 22

		実施例 73	実施例 74	実施例 75	
触 媒 (重量比)		NiS-Al ₂ O ₃ (10 : 90)			
15 条 件	温 度 (°C)	350	400	450	
	H ₂ O/ジメチルエーテル (モル比)	1	1	1	
	空 間 速 度 (h ⁻¹)	10000	10000	10000	
20 反 応 成 績	ジメチルエーテル転化率 (%)		36.9	71.2	93.5
	収 率 (%)	合成ガス	27.0	65.5	90.7
		メタノール	9.1	4.2	0.1
		炭化水素	0.8	1.5	2.8
		CO ₂	0	0	0

実施例 76

多孔質のランタンカルシウムマンガナイト $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ からなるカソード基板を用い、その基板の上に安定化ジルコニア $8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ の固体電解質膜を形成し、その電解質膜上に白金のアノードを設けた固体電解質型燃料電池を 1000°C で運転させ、アノード電極に直接 4.7% ジメチルエーテル、 2.6% 水蒸気、残り Ar ガスの混合ガスを、また、カソード電極には酸化剤ガスである酸素を供給して、両極をガルバノスタットを介して連結し、発電特性を調査した。比較として、アノード電極に混合ガスの代わりに通常行われている水素を供給した場合の発電特性も調査した。

結果を図 3 に示す。なお、図中の◆はジメチルエーテル(電圧)、■は水素(電圧)、◇はジメチルエーテル(発生電力)、□は水素(発生電力)をそれぞれ表わす。

ジメチルエーテルと水蒸気をアノード電極に直接供給しても、水素の場合よりは発電効率が若干劣るが、固体電解質型燃料電池として問題ない程度の発電が行われることが分かる。また、電極の変質などの問題もほとんどなかった。

実施例 77

図 4 は本発明のジメチルエーテル改質ガスを使用する発電方法の一例を示す系統図である。

焼結機クーラー 11 では、焼結鉍が空気冷却され、この際に発生した $200\sim 500^\circ\text{C}$ の排ガスが、水加熱用の熱交換器 12、原料ガス加熱用の熱交換器 13 および熱媒体加熱用の熱交換器 14 に送られる。焼結機クーラー 11 の排ガス顕熱で加熱された熱媒体は、ジメチルエーテル改質反応器 15 に送られる。同装置では、予め焼結機排ガスで予熱されたジメチルエーテル、スチームおよび炭酸ガスから成る混合ガスが、改質反応器 15 内部に配置された複数の反応管に導入される。反応管の内部には、ジメチルエーテル改質用触媒が充填されており、この触媒にジメチ

ルエーテル、スチームおよび炭酸ガスから成る混合ガスが接触することにより、一酸化炭素と水素の混合ガスが生成する。改質反応器 15 の内部温度は、充填される触媒の種類により異なるが、概ね 200～500℃の温度範囲である。生成した改質ガス中には、未反応のジメチルエーテルが少量含まれるが、ジメチルエーテル自身は大きな発熱量を有する燃料ガスであり、したがってジメチルエーテルを含んだ改質ガスは、ガスタービン用燃焼器 16 の燃料として、何ら支障はない。得られた改質ガスは燃焼器 16 へ送られ、コンプレッサー 17 から供給される燃焼用空気により燃焼する。燃焼器 16 で発生する排ガスはガスタービン 18 に送られ、発電機 19 を回転させて発電する。ガスタービン 18 から排出されるガスは、ガスタービン排熱回収ボイラー 20 へ送られる。ガスタービン排熱回収ボイラー 20 で得られたスチームは、製鉄所でプロセススチームとして利用される（図示していない）。

発電例 1～4 および比較発電例

所定の触媒例により得たジメチルエーテル改質ガスを用いて、単純開放型ガスタービンによる発電試験を実施した。

表 23

		発電例 1	発電例 2	発電例 3	発電例 4	比較発電例	
20	条	実施例 2	実施例 5	実施例 10	実施例 27	比較反応例	
	件	改質ガス温度(℃)	337	334	329	342	320
	件	排ガス温度(℃)	570	561	547	584	530
結果	発電効率(%)	44.6	44.3	43.6	45.8	41.5	

表 24

		比較反応例	
触媒 (重量比)		CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30:20:50)	
条件	温度 (°C)	360	
	H ₂ O/メタノール (モル比)	2	
	空間速度 (h ⁻¹)	15000	
反応成績	メタノール転化率 (%)	84.2	
	収率 (%)	水素	73.9
		CO ₂	21.5
		CO	4.6

実施例 78

図 5 は本発明のジメチルエーテル改質ガスを使用する鉄鉱石の還元方法の一例を示す系統図である。

ジメチルエーテルは熱交換器 21 で、鉄鉱石還元後の 200~500°C の排ガスにより予熱され、さらにブロー 22 で供給される鉄鉱石還元後のスチームと炭酸ガスを主体とする排ガスと混合されて、ジメチルエーテル改質反応器 23 に送られる。改質反応器 23 では、その内部に配置された複数の反応管に、ジメチルエーテル改質用触媒が充填されており、また反応管の外部には、鉄鉱石還元後の排ガスが、吸熱反応に対する熱の補給用に導入されている。反応管内部の触媒に、ジメチルエーテルおよび鉄鉱石還元後の排ガスとから成る混合ガスが接触することにより、一酸化炭素と水素を主体とする改質ガスが生成する。改質反応器 23 の内部温度は、充填される触媒の種類により異なるが、概ね 200~500°C の温度範囲である。得られた改質ガスは加熱炉 24 へ送られ、800~1000°C に昇温されて、還元炉 25 に導入される。還元炉 25 では、上部より鉄鉱石が装入され、中底

部より導入された改質ガスにより鉄鉱石が還元されて、下部より還元鉄が排出される。

還元例 1～6

5 シャフト型還元炉に粒径 5～10mm の鉄鉱石ペレットまたは塊鉄石を所定量充填し、これに所定の触媒例により得たジメチルエーテル改質ガスを所定温度に昇温して、所定量、所定時間流通させて、鉄鉱石の還元を実施した。

10

15

20

表 25

		還元例 1	還元例 2	還元例 3	還元例 4	還元例 5	還元例 6	
5	原料	ペレット	塊鉱石	ペレット	ペレット	ペレット	ペレット	
	充填量 (kg)	1	1	1	1	1	1	
10	条件	触媒例 5	触媒例 5	触媒例 10	触媒例 27	触媒例 5	触媒例 5	
	改質ガス	触媒例 5	触媒例 5	触媒例 10	触媒例 27	触媒例 5	触媒例 5	
	改質ガス流量 (Nm ³ /h)	4	4	3	6	5	3	
	入口温度 (°C)	900	900	850	950	850	950	
	圧力 (atm)	1	1	1	1	1	1	
	時間 (h)	3	3	2	3	2	3	
15	結果	金属化率 (%)	92	92	94	93	91	91

産業上の利用可能性

本発明の触媒はジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素を 150~600°C の低温で反応させて水素あるいは合成ガスを高い収率で得ることができる。本発明で得られる水素は還元剤として、合成ガスは各種原料として広い用途をもっており、例えば燃料電池、発電用燃料、鉄鉱石の還元等に有用である。

請求の範囲

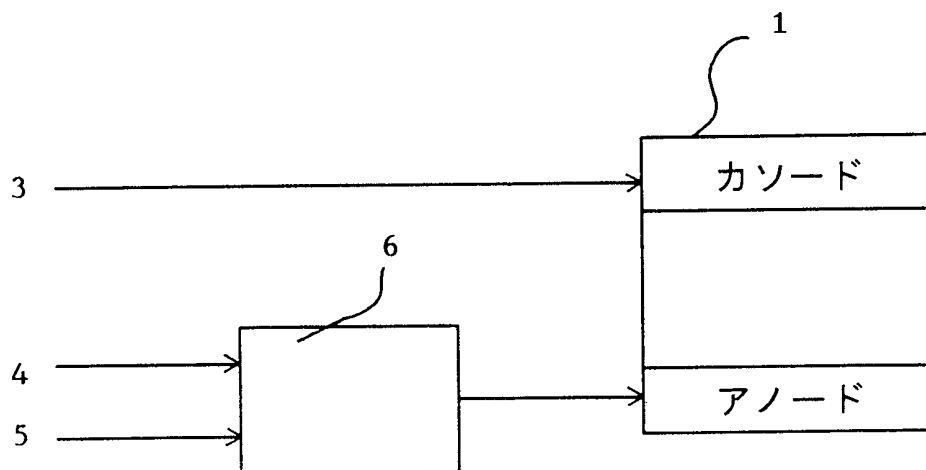
1. 活性成分として銅、鉄、コバルト、パラジウム、イリジウム、白金、ロジウムまたはニッケルを含有する、ジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素ガスよりなる混合ガスから水素ガスを生成させる触媒。
- 5 2. 活性成分が銅または鉄であり、混合ガスがジメチルエーテルと二酸化炭素ガスよりなり、かつ、生成ガスが合成ガスである請求の範囲第1項記載の触媒。
3. 活性成分がコバルト、パラジウム、イリジウム、白金、ロジウムまたはニッケルであり、混合ガスがジメチルエーテルと水蒸気よりなり、かつ生成ガスが合成ガスである請求の範囲第1項記載の触媒。
- 10 4. 活性成分が銅または鉄であり、混合ガスがジメチルエーテルと水蒸気よりなり、かつ生成ガスが水素を主成分とするガスである請求の範囲第1項記載の触媒。
- 15 5. 活性成分がコバルトまたは塩基性を有する金属酸化物に担持されたパラジウムであり、かつ生成ガスが合成ガスである請求の範囲第1項記載の触媒。
6. 活性成分が白金であり、混合ガスがジメチルエーテルと水蒸気よりなり、かつ生成ガスが合成ガスである請求の範囲第1項記載の触媒。
- 20 7. ジメチルエーテルと水蒸気または二酸化炭素ガスよりなる混合ガスに請求の範囲第1項記載の触媒を接触させることを特徴とする水素ガスの製造方法。

8. 混合ガスがジメチルエーテルと二酸化炭素ガスよりなり、触媒が請求の範囲第2項の触媒である合成ガスの製造方法。
9. 混合ガスがジメチルエーテルと水蒸気よりなり、触媒が請求の範囲第3項の触媒である合成ガスの製造方法。
10. 混合ガスがジメチルエーテルと水蒸気よりなり、触媒が請求の範囲第4項の触媒である水蒸気の製造方法。
11. ジメチルエーテルを原燃料とし、請求の範囲第1項の触媒を用いることを特徴とする燃料電池。
12. ジメチルエーテルと水蒸気を含む混合ガスを燃料ガスとし、請求の範囲第1項の触媒を用いることを特徴とする固体電解質型燃料電池。
13. ジメチルエーテルに水蒸気または炭酸ガスを加えて、請求の範囲第1項の触媒を用いて触媒反応させることによりジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを原動機用燃料として使用することを特徴とする、ジメチルエーテル改質ガスを使用する発電方法。
14. ジメチルエーテルの改質を 200 から 500℃の中低温廃熱を利用して行うことを特徴とする請求の範囲第13項記載の発電方法。
15. 請求の範囲第1項記載の触媒を充填した改質反応器と、該合成ガスまたは水素ガスを燃焼させる燃焼器と、該燃焼器で発生する燃焼排ガスによって回転す

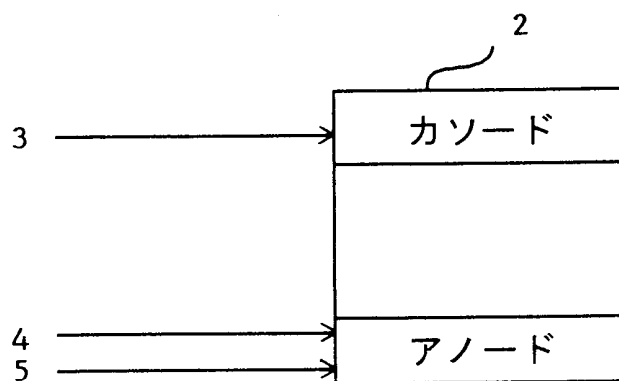
るガスタービンを有する発電機よりなる発電装置。

- 5 16. ジメチルエーテルに水蒸気または炭酸ガスを加え、請求の範囲第 1 項記載の触媒を用いて触媒反応させることによりジメチルエーテルを改質して合成ガスまたは水素ガスを得、このガスを使用して鉄鉱石を還元することを特徴とする還元鉄の製造方法。
- 10 17. ジメチルエーテルの改質反応を、鉄鉱石を還元した水蒸気および炭酸ガスを含む排ガスを使用して行うことを特徴とする請求の範囲第 16 項記載の還元鉄の製造方法。
- 15 18. ジメチルエーテル改質反応の加熱に、鉄鉱石を還元した排ガスの顕熱を利用することを特徴とする請求の範囲第 16 項または第 17 項に記載の還元鉄の製造方法。
19. 請求の範囲第 1 項記載の触媒を充填した改質反応器と、鉄鉱石を充填した還元炉よりなり、該改質反応器で生成した合成ガスまたは水素ガスが還元炉に供給されるよう接続されていることを特徴とする還元鉄の製造装置。

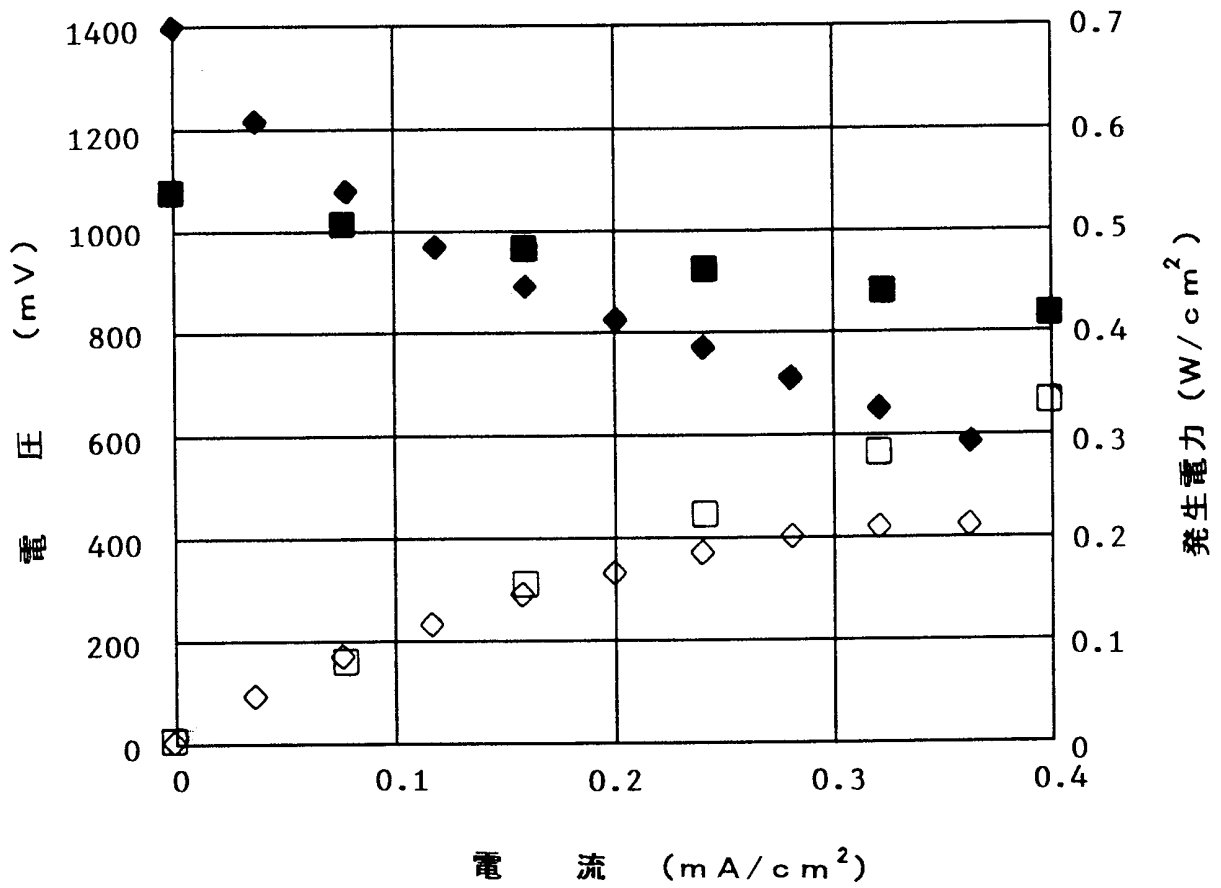
第 1 図



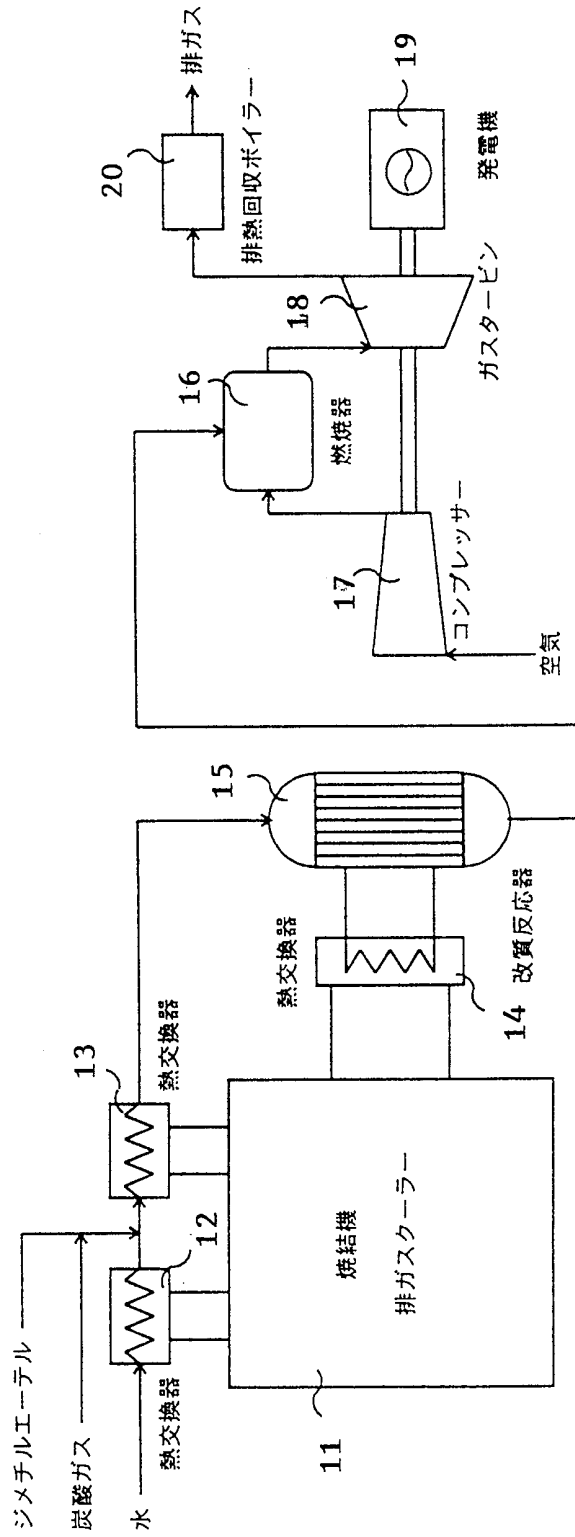
第 2 図



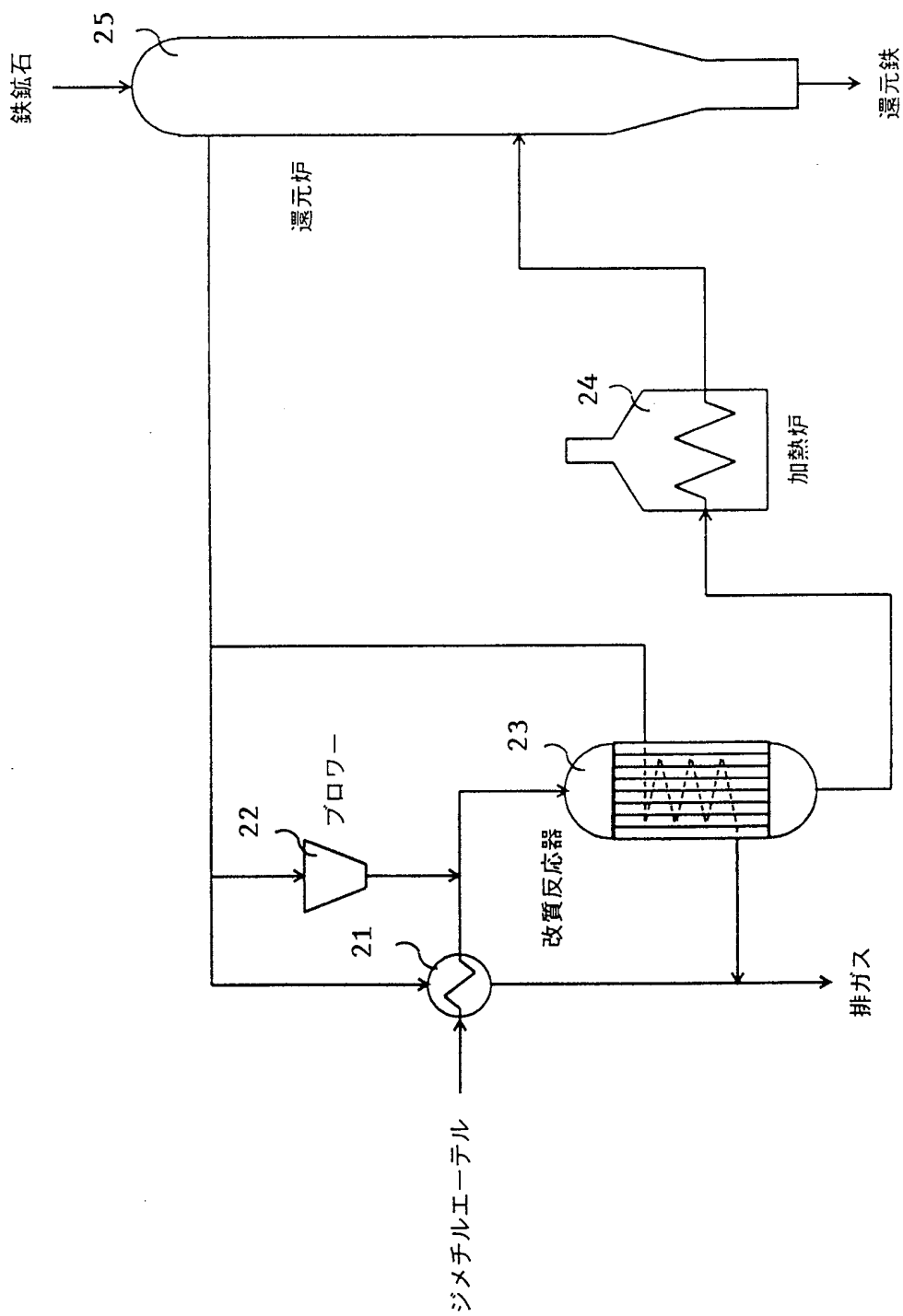
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/02640

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁶ B01J23/40, B01J23/70, C01B3/38, C22B5/12, F02C6/00, H01M8/06</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁶ B01J23/40, B01J23/70, C01B3/38, C22B5/12, F02C6/00, H01M8/06</p> <p>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 Keisai Koho 1996-1998</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, 3-14761, B (Imperial Chemical Industries PLC.), 27 February, 1991 (27. 02. 91), Page 2, column 4, line 37 to page 3, column 5, line 10 ; page 4, column 8, lines 9 to 14 ; Page 6, column 11, line 2 to column 12, line 15 ; page 4, column 8, lines 24 to 29 & GB, 2085314, A</td> <td>1-10 16-19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO, 96/18573, A (Amoco Corp.), 20 June, 1996 (20. 06. 96), Full text</td> <td>1-4, 7-10, 13-15</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, 9-118501, A (Haldor Topsoe A/S), 6 May, 1997 (06. 05. 97), Claims ; page 2, column 2, lines 40 to 45 & EP, 754649, A1</td> <td>1, 2, 4, 7, 8, 10 16-19</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP, 3-14761, B (Imperial Chemical Industries PLC.), 27 February, 1991 (27. 02. 91), Page 2, column 4, line 37 to page 3, column 5, line 10 ; page 4, column 8, lines 9 to 14 ; Page 6, column 11, line 2 to column 12, line 15 ; page 4, column 8, lines 24 to 29 & GB, 2085314, A	1-10 16-19	X	WO, 96/18573, A (Amoco Corp.), 20 June, 1996 (20. 06. 96), Full text	1-4, 7-10, 13-15	X Y	JP, 9-118501, A (Haldor Topsoe A/S), 6 May, 1997 (06. 05. 97), Claims ; page 2, column 2, lines 40 to 45 & EP, 754649, A1	1, 2, 4, 7, 8, 10 16-19
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y	JP, 3-14761, B (Imperial Chemical Industries PLC.), 27 February, 1991 (27. 02. 91), Page 2, column 4, line 37 to page 3, column 5, line 10 ; page 4, column 8, lines 9 to 14 ; Page 6, column 11, line 2 to column 12, line 15 ; page 4, column 8, lines 24 to 29 & GB, 2085314, A	1-10 16-19												
X	WO, 96/18573, A (Amoco Corp.), 20 June, 1996 (20. 06. 96), Full text	1-4, 7-10, 13-15												
X Y	JP, 9-118501, A (Haldor Topsoe A/S), 6 May, 1997 (06. 05. 97), Claims ; page 2, column 2, lines 40 to 45 & EP, 754649, A1	1, 2, 4, 7, 8, 10 16-19												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* 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</p>														
<p>Date of the actual completion of the international search 8 September, 1998 (08. 09. 98)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 29 September, 1998 (29. 09. 98)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02640

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 50266/1983 (Laid-open No. 176950/1983) (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 November, 1983 (26. 11. 83), Claims ; page 9, lines 3 to 10 ; Fig. 2 (Family: none)	16-19
X	JP, 1-148343, A (Shin Gijutsu Kaihatsu Jigyodan), 9 June, 1989 (09. 06. 89), Claims (Family: none)	1-6
EX	JP, 10-177864, A (Toshiba Corp.), 30 June, 1998 (30. 06. 98), Claims ; page 9, column 9, line 43 to page 10, column 17, line 10, column 18, lines 40 to 45 (Family: none)	1-4, 6-12
EX	JP, 10-189022, A (NKK Corp.), 21 July, 1998 (21. 07. 98), Claims ; page 2, column 2, line 46 to page 3, column 3, lines 3, 8 to 14 (Family: none)	1, 3, 6, 7, 9, 11, 12
EX	JP, 10-174865, A (NKK Corp.), 30 June, 1998 (30. 06. 98), Claims ; page 2, column 2, lines 35 to 46 (Family: none)	1, 3, 5, 7, 9
EX	JP, 10-174871, A (NKK Corp.), 30 June, 1998 (30. 06. 98), Claims ; page 2, column 2, lines 11 to 31 (Family: none)	1, 3, 5, 7, 8
EX	JP, 10-174873, A (NKK Corp.), 30 June, 1998 (30. 06. 98), Claims ; page 2, column 2, lines 5 to 24 (Family: none)	1, 2, 4, 7, 10
EX	JP, 10-174870, A (NKK Corp.), 30 June, 1998 (30. 06. 98), Claims ; page 2, column 2, lines 5 to 24 (Family: none)	1, 2, 4, 7, 10
EX	JP, 10-174865, A (NKK Corp.), 30 June, 1998 (30. 06. 98), Claims ; page 2, column 2, lines 9 to 28 (Family: none)	1, 2, 4, 7, 8, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02640

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since the catalyst disclosed in Claim 1 is known in the art, there is no technical relationship involving any specific technical features between the invention disclosed in Claim 1 and the inventions disclosed in Claims 11, 13, 15, 16 and 19. Therefore, Claims 11, 13, 15, 16 and 19 are not considered as fulfilling the requirement of unity of invention.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest** The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl⁶ B 01 J 23/40, B 01 J 23/70, C 01 B 3/38, C 22 B 5/12, F 02 C 6/00, H 01 M 8/06</p>														
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl⁶ B 01 J 23/40, B 01 J 23/70, C 01 B 3/38, C 22 B 5/12, F 02 C 6/00, H 01 M 8/06</p>														
<p>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 日本国公開実用新案公報 1971-1998 日本国登録実用新案公報 1994-1998 日本国実用新案掲載公報 1996-1998</p>														
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, 3-14761, B (インベリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 27.2月. 1991 (27.02.91) 第2頁第4欄第37行-第3頁第5欄第10行、第4頁第8欄第9-14行、第6頁第11欄第2行-同頁第12欄第15行、第4頁第8欄第24-29行 &GB, 2085314, A</td> <td>1-10 16-19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO, 96/18573, A (アモコ・コーポレーション) 20.6月. 1996 (20.06.96) 明細書全文</td> <td>1-4, 7-10, 13-15</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP, 9-118501, A (ハルトール・トプサー・アクチェベルスカヘット) 6.5月. 1997 (06.05.97) 特許請求の範囲、第2頁第2欄第40-45行、&EP, 754649, A1</td> <td>1, 2, 4, 7, 8, 10 16-19</td> </tr> </tbody> </table>			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	X Y	JP, 3-14761, B (インベリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 27.2月. 1991 (27.02.91) 第2頁第4欄第37行-第3頁第5欄第10行、第4頁第8欄第9-14行、第6頁第11欄第2行-同頁第12欄第15行、第4頁第8欄第24-29行 &GB, 2085314, A	1-10 16-19	X	WO, 96/18573, A (アモコ・コーポレーション) 20.6月. 1996 (20.06.96) 明細書全文	1-4, 7-10, 13-15	X Y	JP, 9-118501, A (ハルトール・トプサー・アクチェベルスカヘット) 6.5月. 1997 (06.05.97) 特許請求の範囲、第2頁第2欄第40-45行、&EP, 754649, A1	1, 2, 4, 7, 8, 10 16-19
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												
X Y	JP, 3-14761, B (インベリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 27.2月. 1991 (27.02.91) 第2頁第4欄第37行-第3頁第5欄第10行、第4頁第8欄第9-14行、第6頁第11欄第2行-同頁第12欄第15行、第4頁第8欄第24-29行 &GB, 2085314, A	1-10 16-19												
X	WO, 96/18573, A (アモコ・コーポレーション) 20.6月. 1996 (20.06.96) 明細書全文	1-4, 7-10, 13-15												
X Y	JP, 9-118501, A (ハルトール・トプサー・アクチェベルスカヘット) 6.5月. 1997 (06.05.97) 特許請求の範囲、第2頁第2欄第40-45行、&EP, 754649, A1	1, 2, 4, 7, 8, 10 16-19												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 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</p>														
<p>国際調査を完了した日 08.09.98</p>		<p>国際調査報告の発送日 29.09.98</p>												
<p>国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員) 中村 泰三 電話番号 03-3581-1101 内線 3422</p>												

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
Y	日本国実用新案登録出願昭和58-50266号(日本国実用新案登録出願公開昭和58-176950号)の願書に添付された明細書及び図面のマイクロフィルム(三菱重工業株式会社)26.11月.1983(26.11.83)実用新案登録請求の範囲、第9頁第3-10行、第2図&ファミリーなし	16-19
X	JP,1-148343,A(新技術開発事業団)9.6月.1989(09.06.89)特許請求の範囲&ファミリーなし	1-6
EX	JP,10-177864,A(株式会社東芝)30.6月.1998(30.06.98)特許請求の範囲、第9頁第9欄第43行-第10頁第17欄第10行、同頁第18欄第40-45行&ファミリーなし	1-4, 6-12
EX	JP,10-189022,A(日本鋼管株式会社)21.7月.1998(21.07.98)特許請求の範囲、第2頁第2欄第46行-第3頁第3欄第3行、同頁同欄第8-14行&ファミリーなし	1, 3, 6, 7, 9, 11, 12
EX	JP,10-174865,A(日本鋼管株式会社)30.6月.1998(30.06.98)特許請求の範囲、第2頁第2欄第35-46行&ファミリーなし	1, 3, 5, 7, 9
EX	JP,10-174871,A(日本鋼管株式会社)30.6月.1998(30.06.98)特許請求の範囲、第2頁第2欄第11-31行&ファミリーなし	1, 3, 5, 7, 8
EX	JP,10-174873,A(日本鋼管株式会社)30.6月.1998(30.06.98)特許請求の範囲、第2頁第2欄第5-24行&ファミリーなし	1, 2, 4, 7, 10
EX	JP,10-174870,A(日本鋼管株式会社)30.6月.1998(30.06.98)特許請求の範囲、第2頁第2欄第5-24行&ファミリーなし	1, 2, 4, 7, 10
EX	JP,10-174865,A(日本鋼管株式会社)30.6月.1998(30.06.98)特許請求の範囲、第2頁第2欄第9-28行&ファミリーなし	1, 2, 4, 7, 8, 10

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 1 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項 1 に記載された触媒は公知のものであるから、請求項 1 に記載された発明と請求項 1 1, 1 3, 1 5, 1 6, 1 9 に記載された発明との間には特別な技術的特徴を含む技術的な関係はなく、請求項 1 1, 1 3, 1 5, 1 6, 1 9 は単一性の要件を満たしていない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。