

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年10月23日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/086627 A1

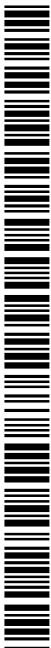
- (51) 国際特許分類: B01J 23/76, 23/80, C01B 3/40
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04042
  - (22) 国際出願日: 2003年3月28日 (28.03.2003)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (30) 優先権データ:  
特願2002-96080 2002年3月29日 (29.03.2002) JP
  - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 九州電力株式会社 (KYUSHU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒810-0004 福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目1番82号 Fukuoka (JP).
  - (72) 発明者; および
  - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田 佳孝 (UCHIDA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒815-8520 福岡県福岡市南区塩原2丁目1番47号九州電力株式会社総合研究所内 Fukuoka (JP). 辻本 敬吾 (TSUJIMOTO, Keigo) [JP/JP]; 〒815-8520 福岡県福岡市南区塩原2丁目1番47号九州電力株式会社総合研究所内 Fukuoka (JP). 平野 竹徳 (HIRANO, Takenori) [JP/JP]; 〒899-0401 鹿児島県出水郡高尾野町大久保1474九州キャタリストリサーチ有限公司社内 Kagoshima (JP).
  - (74) 代理人: 小堀 益, 外 (KOHORI, Susumu et al.); 〒812-0011 福岡県福岡市博多区博多駅前一丁目1-1 博多新三井ビル Fukuoka (JP).
  - (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFICATION CATALYST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 改質触媒組成物

(57) Abstract: A modification catalyst composition for use in the reaction of methane, a natural gas, or a town gas with steam to produce a hydrogen-containing gas, characterized in that it comprises a nickel oxide and a lanthanum oxide and at least a part thereof has a perovskite structure; the catalyst composition using a material comprising an oxide such as alumina, silica or a zirconia and, formed thereon, the above composition having a provskite structure, as a carrier; the catalyst composition comprising the above composition having a provskite structure as a carrier and nickel carried thereon; and the catalyst composition comprising the above composition having a provskite structure as a carrier and ruthenium carried thereon. The modification catalyst is capable of retaining a high activity for a prolonged time and allows the production of a gas having a high hydrogen concentration at a low S/C value.

(57) 要約: 本発明は、メタン、天然ガス、都市ガスの水蒸気改質において低いS/Cで高濃度の水素を製造し、長期間活性を維持できる改質触媒組成物であって、メタン、天然ガス、都市ガスと水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとる改質触媒組成物。前記ペロブスカイト構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体としたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたニッケルとしたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたルテニウムとしたりすることができる。



WO 03/086627 A1

## 明 細 書

## 改質触媒組成物

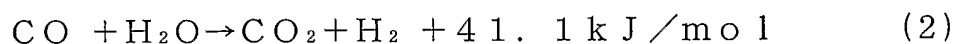
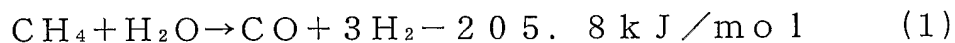
## 5 技術分野

本発明は、メタン、天然ガス、都市ガスを水蒸気改質して水素を製造する際、効果的に水素を製造し、長期間活性を維持することができる改質触媒組成物に関する。

## 10 背景技術

近年、環境問題から新エネルギー技術の開発が盛んであり、その一つとして、作動温度が100℃以下の低温で、起動、停止性に優れている固体高分子形燃料電池(P E F C)が提案されている。固体高分子形燃料電池は利用する燃料により、燃料改質部を組込まない純水素型、炭化水素(天然ガス、L P ガス、灯油等)改質型の二種類に分けられる。しかしながら、現状では、水素供給インフラが存在しないため、当面は既存の天然ガス、L P ガス、灯油等の燃料供給インフラを使用した炭化水素改質型が現実的とされている。

炭化水素から水素を製造するプロセスは通常、水蒸気改質、CO変成、CO選択酸化ないし吸着分離から成っている。この中でも炭化水素の水蒸気改質反応は、(1)、(2)式の反応によって行われる。(例 メタン)



反応(1)は吸熱反応で、平衡上の理由もあり700～900℃の高温が必要とされ、古くよりNi/アルミナ触媒が広く使用されている(例えば、特開平4-363140号公報)。このように、改質処理は高温で行われるため、改質触媒の劣化を抑制し、長寿命化を図ることは極めて重要である。

該改質触媒の劣化の要因は解明された状況にはないものの、ニッケルのシンタリングや炭素質の析出であると一般に考えられている。この対策と

して、ルテニウムなどの貴金属を用いたり（例えば、特開平10-52639号公報）、Ni-Mg-O系固溶体としたり（例えば、特開平9-77501号公報）、Ni/CaTiO<sub>3</sub>ペロブスカイトとすること（例えば、特開平10-194703号公報）などが試みられている。

- 5 さらに、反応条件として、水蒸気/炭素比（モル比）（以下、S/Cと略す）を3以上にして炭素が析出しないようにしている。しかしながら、省エネルギー的観点から、より低いS/Cで長期運転できる改質器が望まれ、このような条件下で長寿命な触媒が必要であるが、従来の触媒では殆ど見当たらない。

10

#### 発明の開示

本発明は、メタン、天然ガス、都市ガスの水蒸気改質において低いS/Cで高濃度の水素を製造し、長期間活性を維持できる改質触媒組成物を提供することを目的とする。

- 15 本発明の改質触媒組成物は、メタン、天然ガス、都市ガスと水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする。

- 20 前記構成において、前記ペロブスカイト構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体としたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたニッケルとしたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたルテニウムとしたりすることができる。

- 25 例えば、共沈法によって本発明のペロブスカイトを得る場合においては、通常、次のようにして調製される。すなわち、Ni、Laの硝酸塩のような無機塩化合物を水に溶かして、完全な金属塩水溶液とする。これとは別に、ナトリウムまたはカリウムのいずれかの炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、水酸化物、なかでも炭酸ナトリウムが特に好ましいが、これを攪拌下で60℃の水に溶かして沈澱剤水溶液とする。沈澱剤水溶液に先の金属

塩水溶液を攪拌下60℃で滴下し、沈澱物を生成する。沈澱物が得られたら、ろ過後、水による洗浄を繰返し、80℃以上の温度で16時間乾燥する。次にそれをマッフル炉で800℃、2時間焼成して、LaNiO<sub>3</sub>ペロブスカイト型酸化物担体を得た。

5       また、ペロブスカイト型化合物をアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアといった上に形成する場合は、上記の沈澱剤水溶液中に各酸化物のゾルないし水酸化物を混合しておき、ここに金属塩水溶液を滴下、沈澱を生成させ、以下、同様の処理を行うことによってLaNiO<sub>3</sub>ペロブスカイト型酸化物担体を得た。

10       上記担体にニッケルやルテニウムを担持する方法としては、含浸法等の公知の方法を用いることができる。

ニッケルとしては、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、シュウ酸ニッケル等の金属塩を用いることができるが、熱分解後に陰イオンが触媒上に残りにくいという点で硝酸ニッケルを用いることが特に好ましい。

15       ニッケルの担持量は0.1～10質量%である。0.1質量%未満であると、活性向上の効果が小さく、逆に10質量%を超えると、その担持量に見合う活性の向上がみられず、また、炭素析出が増加する。このようなことから最適な範囲として1～10質量%が最も好ましい。

20       ルテニウムについても同様に、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム等の金属塩を用いることができるが、溶解性、取扱いの容易さから塩化ルテニウム水和物が好ましい。また担持量は0.5～5質量%でよいが、ニッケルと同様な理由により、担持量として最適な範囲は0.5～3質量%が最も好ましい。

25       ペロブスカイト型担体にニッケルを担持させる方法は、通常の場合であり、例えば、所定量の硝酸ニッケルを含む水溶液に先のように調製したLaNiO<sub>3</sub>酸化物担体を含浸させ、水分を蒸発乾固させた後、マッフル炉で500℃、2時間焼成することにより触媒とした。ルテニウムを担持させる方法も同様である。

このようにして得られた触媒粉末を圧縮成型機により成型した後、2～

3 mm位の大きさにカットして反応に供した。

S/Cは、0.5～5、好ましくは1～2の範囲で選定される。この時、希釈剤として窒素等の不活性ガスを共存させてもよい。これらの反応ガスを触媒を充填した反応器に供給し、通常500～1000℃、好ましくは

5 700～900℃の温度で反応を行う。反応圧力は、通常、常圧～3 MPa、好ましくは常圧～1 MPaの範囲で行う。反応ガスの空間速度（GHSV）は500～200000 h<sup>-1</sup>、好ましくは5000～100000 h<sup>-1</sup>で行う。メタンは、通常、天然ガスに含まれるものを用いるが、その他、石炭、バイオマス等から製造されたメタンを用いてもよい。また、本

10 発明を実施する場合、触媒は固定床、移動床もしくは流動床のいずれの態様でも用いることができる。以下に示した実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

## 15 発明を実施するための最良の形態

### 実施例 1

炭酸ナトリウム19.08 gを水225 mlに溶解させ、これにアルミナゾル(日産化学工業製520、30%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)6.82 gを加えた後、攪拌下60℃とした。ついで硝酸ランタン六水和物21.65 gと硝酸ニ

20 ッケル六水和物14.54 gを水182 mlに溶解させた水溶液を上記の炭酸ナトリウムを含む水溶液に少量ずつ加え、沈澱物を生成させた後、60℃で1時間攪拌を続けた。得られた沈澱物をろ過し、温水洗浄する操作を繰返し行い、ろ液のpHが8以下になった後に、80℃、16時間乾燥した。その後、800℃、2時間焼成してLaNiO<sub>3</sub>ペロブスカイト構造

25 を有する担体を得た。

得られた担体粉末3.00 gと硝酸ニッケル六水和物0.299 gを水9 mlに溶解させた水溶液に投入し、水分を蒸発乾固した後、80℃、12時間以上乾燥後、500℃、2時間焼成することにより2%Ni担持LaNiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を得た。

## 実施例 2

実施例 1 のニッケルの含浸担持の際に、硝酸ニッケル六水和物 1.49 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして 10% Ni 担持  $\text{LaNiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  触媒を得た。

## 5 実施例 3

実施例 2 のアルミナゾルの代わりにシリカゾル（日産化学工業製、スノーテック 0.20%  $\text{SiO}_2$ ）150.33 g を用いた以外は実施例 2 と同様にして、10% Ni 担持  $\text{LaNiO}_3\text{-SiO}_2$  触媒を得た。

## 実施例 4

- 10 実施例 2 のアルミナゾルの代わりに  $\text{Zr(OH)}_4$ （新日本金属化学工業製）3.97 g を用いた以外は実施例 2 と同様にして、10% Ni 担持  $\text{LaNiO}_3\text{-ZrO}_2$  触媒を得た。

## 比較例 1

- 15 実施例 2 のアルミナゾルの代わりにチタニア（石原産業製、ST-01）10.28 g を用いた以外は実施例 2 と同様にして 10% 担持  $\text{LaNiO}_3\text{-TiO}_2$  触媒を得た。

## 比較例 2

- 20 市販のアルミナ（住友化学工業製、NK124）2~3φを 1200℃、2 時間焼成して  $\alpha$ -アルミナとした後、これを 3.00 g 用い、実施例 1 と同様にして 2% Ni 担持  $\alpha$ -アルミナ触媒を得た。

## 比較例 3

- 25 市販のアルミナ（住友化学工業製、NK124）2~3φを 1200℃、2 時間焼成して  $\alpha$ -アルミナとした後、これを 3.00 g 用い、実施例 2 と同様にして 10% Ni 担持  $\alpha$ -アルミナ触媒を得た。

メタンの水蒸気改質反応のスクリーニング試験として内径 10φのステンレス製反応管に、触媒を 2~3mm に成型したものを 2ml 充填し、水素気流中で 800℃、2 時間還元した後、以下の条件で初期活性を調べる反応試験を行った。

反応条件：反応温度 800℃、反応ガス 20.6%  $\text{CH}_4\text{-}20.6\% \text{H}_2$

$\text{O}_2 - 58.8\% \text{N}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$  (モル比) = 1、GHSV 10000  $\text{h}^{-1}$ 、常圧。生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。反応開始後5時間後の生成ガス中の水素濃度を表1に示す。

5 【表1】

	触 媒	生成物中の水素濃度/%
実施例 1	2%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.9
実施例 2	10%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.8
10 実施例 3	10%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	34.0
実施例 4	10%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	34.2
比較例 1	10%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	24.9
比較例 2	2%Ni/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.3
15 比較例 3	10%Ni/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.3

表1から、本発明の実施例1、2、3、4の改質触媒組成物は、比較例よりも水素濃度が高い。

#### 実施例 5

20 実施例1の硝酸ニッケル含浸担持に代え、塩化ルテニウム含浸担持として、塩化ルテニウム(40%Ru) 0.075gを用いた以外は実施例1と同様にして、1%Ru担持LaNiO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を得た。

#### 比較例 4

25 比較例2で得られた $\alpha$ -アルミナ5.1gを0.375N-NaOH水溶液15mlに含浸させた後、エバポレーターで55℃、40分間の真空乾燥を行った。これを、塩化ルテニウム(40%Ru) 0.13gを溶解させた水溶液4mlに浸漬、乾燥を繰返し、全量を吸収させた後、ヒドラジン還元、水洗後、80℃、16時間乾燥して1%Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を得た。

メタン水蒸気改質反応の連続運転

触媒 1. 2 ml を用い以下の条件下で連続運転を行い、触媒活性の耐久性評価を行った。

反応条件：還元処理温度：700℃

5 反応温度：700℃

反応ガス：20.6%CH<sub>4</sub> - 30.9%H<sub>2</sub>O - 48.5%N<sub>2</sub>

H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> (モル比)：1.5

GHSV 11250 h<sup>-1</sup>、常圧

分析はガスクロマトグラフィーで行った。

10

【表 2】

	触 媒	活 性						
		時間/h	72	138	175	220	266	298
実施例 1	2%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> 転化率/%	88.9	89.4	85.4	86.8	92.3	93.6
		時間/h	74	130	185	215	240	
15 比較例 2	2%Ni/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> 転化率/%	86.0	76.8	73.6	70.1	69.7	
		時間/h	40	96	144	191	236	
実施例 5	1%Ru/LaNiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> 転化率/%	93.2	94.1	94.6	91.7	89.6	
		時間/h	45	94	144	191	212	
比較例 4	1%Ru/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> 転化率/%	91.4	81.8	74.2	46.1	35.7	
		時間/h						

20 表 2 から、本発明の実施例 1、5 の改質触媒組成物は、比較例よりも活性低下が小さいことが分かった。

産業上の利用可能性

25 本発明の改質触媒組成物を採用すれば、低い S/C で高濃度の水素を長期間安定して製造することができる。メタン、天然ガス、都市ガスを水蒸気改質して水素を製造する際、効果的に水素を製造することができる。

## 請求の範囲

1. メタン、天然ガス、都市ガスと水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし  
5 全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする改質触媒組成物。
2. 前記ペロブスカイト構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体とすることを特徴とする請求項1に記載する改質触媒組成物。
3. 前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担  
10 持されたニッケルよりなることを特徴とする請求項1に記載する改質触媒組成物。
4. 前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体に担持されたルテニウムよりなることを特徴とする請求項1に記載する改質触媒組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04042

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/76, 23/80, C01B3/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, C01B3/40

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	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHOUDHARY V.R. et al., Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO <sub>3</sub> Perovskite with or without Simultaneous Steam and CO <sub>2</sub> Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni, JOURNAL OF CATALYSIS, 1996, Vol.163, No.2, pages 312 to 318	1
Y		2-4
Y	WO 00/43121 A1 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC), 27 July, 2000 (27.07.00), Full text & US 2002/42340 A1	2-4
Y	JP 56-54205 A (Hitachi, Ltd.), 14 May, 1981 (14.05.81), Full text (Family: none)	2-4

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

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 09 July, 2003 (09.07.03)	Date of mailing of the international search report 05 August, 2003 (05.08.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04042

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-119345 A (Hitachi, Ltd.), 15 July, 1983 (15.07.83), Full text (Family: none)	2-4
Y	JP 10-216521 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98), Full text (Family: none)	2-4
X	H.PROVENDIER et al., Catalytic behavior of Ni containing catalysts in vaporeforming of methane with low H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ratio and free carbon deposition, Stud.Surf.Sci.Catal., 2000, Vol.130A, pages 683 to 688	1, 3
A	JP 1-148343 A (Shingijutsu Kaihatsu Jigyodan, et al.), 09 June, 1989 (09.06.89), Claims (Family: none)	1-4

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 23/76, 23/80, C01B 3/40</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74, C01B 3/40</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</p> <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="border: none;">日本国実用新案公報</td> <td style="border: none; text-align: right;">1926-1996年</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">日本国公開実用新案公報</td> <td style="border: none; text-align: right;">1971-2003年</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">日本国登録実用新案公報</td> <td style="border: none; text-align: right;">1994-2003年</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">日本国実用新案登録公報</td> <td style="border: none; text-align: right;">1996-2003年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1926-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2003年	日本国登録実用新案公報	1994-2003年	日本国実用新案登録公報	1996-2003年				
日本国実用新案公報	1926-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2003年													
日本国登録実用新案公報	1994-2003年													
日本国実用新案登録公報	1996-2003年													
<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 style="text-align: center;">JSTPlus (JOIS)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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 style="width:20%;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>CHOUDHARY V. R., et al., Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO3 Perovskite with or without Simultaneous Steam</td> <td style="text-align: center;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>and CO2 Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni, JOURNAL OF CATALYSIS, 1996, Vol.163, No. 2, p. 312-318</td> <td style="text-align: center;">2-4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>WO 00/43121 A1 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 2000.07.27, 明細書全文 &amp;US 2002/42340 A1</td> <td style="text-align: center;">2-4</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	CHOUDHARY V. R., et al., Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO3 Perovskite with or without Simultaneous Steam	1	Y	and CO2 Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni, JOURNAL OF CATALYSIS, 1996, Vol.163, No. 2, p. 312-318	2-4	Y	WO 00/43121 A1 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 2000.07.27, 明細書全文 &US 2002/42340 A1	2-4
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	CHOUDHARY V. R., et al., Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO3 Perovskite with or without Simultaneous Steam	1												
Y	and CO2 Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni, JOURNAL OF CATALYSIS, 1996, Vol.163, No. 2, p. 312-318	2-4												
Y	WO 00/43121 A1 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 2000.07.27, 明細書全文 &US 2002/42340 A1	2-4												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span></p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:50%; border: none;">                 「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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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             </td> <td style="width:50%; border: none;">                 の日の後に公表された文献                  「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献             </td> </tr> </table>			「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」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
「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」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献													
国際調査を完了した日 <p style="text-align: center;">09.07.03</p>	国際調査報告の発送日 <p style="text-align: center; font-size: 1.2em; font-weight: bold;">05.08.03</p>													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 関 美 祝	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; text-align: center;">4G</td> <td style="width:50%; text-align: center;">9045</td> </tr> </table> <p style="text-align: center;">電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	4G	9045										
4G	9045													

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	JP 56-54205 A(株式会社日立製作所)1981.05.14 明細書全文(ファミリーなし)	2-4
Y	JP 58-119345 A(株式会社日立製作所)1983.07.15, 明細書全文(ファミリーなし)	2-4
Y	JP 10-216521 A(三菱重工業株式会社)1998.08.18, 明細書全文(ファミリーなし)	2-4
X	H. PROVENDIER., et al., Catalytic behavior of Ni containing catalysts in vaporeforming of methane with low H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> ratio and free carbon deposition, Stud Surf Sci Catal, 2000, Vol.130A, p. 683-688	1, 3
A	JP 1-148343 A(新技術開発事業団, 外1名)1989.06.09, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4