(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-522689
(P2024-522689A)
(43)公表日　令和6年6月21日(2024.6.21)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C01B 3/40 (2006.01)		C01B	3/40		4G140
B01J 23/83 (2006.01)		B01J	23/83	M	4G169

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全31頁）

(21)出願番号　特願2023-577132(P2023-577132)
(86)(22)出願日　令和4年6月14日(2022.6.14)
(85)翻訳文提出日　令和5年12月13日(2023.12.13)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/066145
(87)国際公開番号　WO2022/263431
(87)国際公開日　令和4年12月22日(2022.12.22)
(31)優先権主張番号　21179506.7
(32)優先日　令和3年6月15日(2021.6.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ ＳＥ
ドイツ連邦共和国 ６７０５６ ルードウィッヒスハーフェン・アム・ライン カール－ボッシュ－ストラーセ ３８
Ｃａｒｌ－Ｂｏｓｃｈ－Ｓｔｒａｓｓｅ ３８，６７０５６ Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ ａｍ Ｒｈｅｉｎ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　110002572
弁理士法人平木国際特許事務所
(72)発明者　ランゲ デ オリベイラ，アルミン
ドイツ連邦共和国 ６９１２３ ハイデル
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　合成ガスの調製方法

(57)【要約】
１つ以上の炭化水素を水素と一酸化炭素とを含む合成ガスに改質するための連続方法であって、前記方法の開始段階が、（ｉ）コバルトと酸素とを含む混合酸化物を含む触媒を含む反応域を含む反応器を提供する工程と、（ｉｉ）１つ以上の不活性ガスを含む不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に連続的に通過させる工程と、（ｉｉｉ）反応体ガスストリームを（ｉｉ）から得られた反応域内に連続的に流し込む工程であって、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームの９５～１００体積%が、１つ以上の炭化水素、二酸化炭素、及び水からなる工程と、前記反応体ガスストリームを前記反応域における改質条件に供する工程と、水素と一酸化炭素とを含む生成物ストリームを前記反応域から除去する工程とを含む。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
１つ以上の炭化水素を水素と一酸化炭素とを含む合成ガスに改質するための連続方法であって、前記方法の開始段階が、
（ｉ）コバルトと酸素とを含む混合酸化物を含む触媒を含む反応域を含む反応器を提供する工程と、
（ｉｉ）１つ以上の不活性ガスを含む不活性ガスストリームを（ｉ）に従う前記反応域に連続的に通過させる工程と、
（ｉｉｉ）反応体ガスストリームを（ｉｉ）から得られた前記反応域内に連続的に流し込む工程であって、前記反応域内に流し込まれる前記反応体ガスストリームの９５～１００体積％が、１つ以上の炭化水素、二酸化炭素、及び水からなる工程と、
前記反応体ガスストリームを前記反応域における改質条件に供する工程と、
水素と一酸化炭素とを含む生成物ストリームを前記反応域から除去する工程とを含む、方法。
【請求項２】
前記触媒が成形物、好ましくは板状小片である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記混合酸化物が、ランタン及びアルミニウムのうちの１つ以上、好ましくはランタン及びアルミニウムを更に含む、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記混合酸化物がアルミニウムを更に含み、且つ前記混合酸化物において、元素として計算される、コバルトのアルミニウムに対する重量比が、好ましくは少なくとも０．１：１、より好ましくは０．１３：１～０．３：１の範囲、より好ましくは０．１５：１～０．２５：１の範囲、より好ましくは０．１７：１～０．２２：１の範囲である、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
前記反応体ガスストリームを（ｉｉｉ）に従って反応器内に流し込む前に、（ｉｉ）から得られた前記反応域が０～０．１体積％、好ましくは０～０．０１体積％、より好ましくは０～０．００１体積％の酸素（O_2）を含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
炭化水素及び水のうちの１つ以上、好ましくは炭化水素及び水を含み０～０．１体積％、より好ましくは０～０．０１体積％、より好ましくは０～０．００１体積％の二酸化炭素を含む反応体ストリームが、（ｉｉｉ）の前に、（ｉ）に従う反応域内に流し込まれない、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
９５～１００体積％、好ましくは９８～１００体積％、より好ましくは９９～１００体積％の、炭化水素及び水のうちの１つ以上、好ましくは炭化水素及び水からなるストリームが、（ｉｉｉ）の前に、（ｉ）に従う前記反応域内に流し込まれない、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
（ｉｉ）から且つ（ｉｉｉ）の前に得られた前記反応域が、０～０．１体積％、好ましくは０～０．０１体積％、より好ましくは０～０．００１体積％の、二酸化炭素及び酸素（O_2）のうちの１つ以上、好ましくは二酸化炭素及び酸素（O_2）を含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記炭化水素がメタン、エタン、プロパン及びブタンのうちの１つ以上、好ましくはメタンである、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
（ｉｉ）から得られた前記反応域内に流し込まれる前記反応体ガスストリームにおいて

、前記炭化水素の前記二酸化炭素に対する体積比が０．７５：１～１．２５：１の範囲、好ましくは０．８：１～１．２：１の範囲、より好ましくは０．９：１～１．１：１の範囲、より好ましくは０．９５：１～１．０５：１の範囲である、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１１】

（ｉｉ）から得られた前記反応域内に流される前記反応体ガスストリームにおいて、前記炭化水素の前記水に対する体積比が１．７：１～２．９：１の範囲、好ましくは１．８：１～２．８：１の範囲、より好ましくは１．８５：１～２．７５：１の範囲である、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１２】

（ｉｉ）から得られた前記反応域を通過する前に、前記反応体ガスストリームの１～５０体積％、好ましくは１０～５０体積％、より好ましくは３０～５０体積％、より好ましくは３５～４５体積％、より好ましくは３７～４０．５体積％が前記炭化水素からなる、請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１３】

（ｉｉ）から得られた前記反応域を通過する前に、前記反応体ガスストリームの１～５０体積％、好ましくは１０～５０体積％、より好ましくは３０～５０体積％、より好ましくは３５～４５体積％、より好ましくは３７～４０．５体積％が二酸化炭素（CO_2）からなる、請求項１～１２のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１４】

（ｉｉ）から得られた前記反応域を通過する前に、前記反応体ガスストリームの１～５０体積％、好ましくは５～３５体積％、より好ましくは１０～２５体積％、より好ましくは１２～２３体積％、より好ましくは１４～２１体積％が水（H_2O）からなる、請求項１～１３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１５】

（ｉｉｉ）の間、前記反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．１）と前記設定（ｉｉｉ．１）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．２）とを含み、前記設定（ｉｉｉ．１）が、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）前記反応域内の温度；

（ｃ）前記反応域内に流し込まれる前記反応体ガスストリームのガス時空間速度

の少なくとも１つにおいて前記設定（ｉｉｉ．２）と異なる、請求項１～１４のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、合成ガスの調製方法に関する。合成ガス（ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ　ｇａｓ）又は合成ガス（ｓｙｎｇａｓ）、主に水素、一酸化炭素、及び非常にしばしば若干の二酸化炭素からなる燃料ガス混合物である。合成ガスは、特にスチーム及び二酸化炭素との反応によって天然ガス、石炭、又はバイオマスなどの多くの供給源から製造することができる。合成ガスは、水素、アンモニア、メタノール、及び合成炭化水素燃料の製造のための重要な資源である。調製方法は、天然ガス又は炭化水素をスチーム改質して水素を製造することを含む。

【０００２】

特に、本発明は、１つ以上の炭化水素を水素と一酸化炭素とを含む合成ガスに改質するための連続方法に関し、ここで、前記方法の特定の開始段階が適用される。この方法の開始段階は、一般的な開始段階が、不活性ガスストリームを反応域に通過させた後、二酸化炭素を含まない反応体ガスストリームを反応域内に流し込むことを含むという点で、特に後者から区別される。二酸化炭素供給物はもっと後の時点で反応体ガスストリームに加えられる。それと対照的に、本発明の方法はこのような工程を避け、反応域内に導入される

反応体ガスストリームはまた、二酸化炭素を含む。
【背景技術】
【０００３】
一般的な改質触媒に関して、国際公開第２０１３／１１８０７８Ａ１号パンフレットには、コバルトとＬａ、Ｂａ、Ｓｒの群からの少なくとも１つの追加の元素とを含有するヘキサアルミン酸塩含有相を含む、ヘキサアルミン酸塩含有触媒が開示されている。ヘキサアルミン酸塩含有相の他に、触媒は０～５０重量％の酸化物第二相を含むことができる。更に、炭化水素を変換するための改質方法が開示され、この方法は、触媒が７００℃を超える加工温度で使用され、プロセス圧力が５バール超であることを特徴としている。実施例によると、改質方法は、メタンとスチームとを含む反応体ガスストリームを８５０℃の反応器内に導入することで開始される。
【０００４】
更に、米国特許出願公開第２００３／１７６２７８Ａ１号明細書は、メタン燃焼において使用するために、特に天然ガスを燃料とするガスタービンにおいて使用するためにそれらをきわめて適したものにする、燃焼触媒として及びより一般的には酸化触媒としての活性を維持しながら長時間の間高温で良い触媒活性及び／又は安定性を示す金属交換ヘキサアルミン酸塩触媒に関する。実施例によると、メタン燃焼のための触媒の活性は、空気中メタン３％の混合物を５１７ｋＰａ（７５ｐｓｉ）の圧力及び１７０００／ｈのガス時空間速度で触媒上に流すことによって測定された。
【０００５】
合成ガスへの変換は、例えば、反応の温度によって、すなわち、反応器の温度、触媒の温度、及び任意のガスストリームの温度によって、ガス時空間速度によって及び反応器内に導入される任意のガスストリームの組成によって影響され得る。より具体的には、合成ガスへの炭化水素の改質のための製造コストは、より活性の選び抜かれた触媒を使用することによって更に改善することが可能であるが、触媒の安定性を高めること及び触媒の製造コストを改善することによっても可能である。炭化水素の変換の増加は、反応器の大きさ、従って、リフォーミングプラントの大きさ、必要とされる触媒の量、及び再循環の大きさを減じることができるので、非常に有利である。
【０００６】
通常、合成ガスへの変換、すなわち、改質の開始手順は、二酸化炭素が反応器内に導入されないスチーム改質段階を含む。しかしながら、改質の開始手順に必要とされるパラメーターの特定の順序は特にＣｏ系触媒の活性に明らかな影響を与え得ることが驚くべきことに見出された。それは、スチーム改質段階なしでＣｏ系乾燥改質触媒を開始する活性のために有利である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】国際公開第２０１３／１１８０７８号
【特許文献２】米国特許第９２５９７１２号明細書
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
したがって、本発明の目的は、出発原料、特に炭化水素、好ましくはメタン、及び／又は二酸化炭素に対して高い変換率を同時に可能にしながら、反応の副産物（ｂｙ－ｐｒｏｄｕｃｔｓ）及び副生成物（ｓｉｄｅ－ｐｒｏｄｕｃｔｓ）に対して低い選択率をもたらす特にコバルトを含む混合酸化物を含む触媒の存在下で水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを製造するための改良された方法を提供することであった。
【０００９】
驚くべきことに、触媒の存在下で、好ましくは、特にコバルトを含む混合酸化物を含む触媒の存在下で合成ガスを製造するための方法において、プロセスステップの特定の順序

が実施されて触媒の改良された活性をもたらす場合この問題を解決できることが見出された。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

したがって、本発明は、１つ以上の炭化水素を水素と一酸化炭素とを含む合成ガスに改質するための連続方法に関し、前記方法の開始段階は、

（ｉ）コバルトと酸素とを含む混合酸化物を含む触媒を含む反応域を含む反応器を提供する工程と、

（ｉｉ）１つ以上の不活性ガスを含む不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に連続的に通過させる工程と、

（ｉｉｉ）反応体ガスストリームを（ｉｉ）から得られた反応域内に連続的に流し込む工程であって、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームの９５～１００体積％が、１つ以上の炭化水素、二酸化炭素、及び水からなる工程と、

前記反応体ガスストリームを前記反応域における改質条件に供する工程と、

水素と一酸化炭素とを含む生成物ストリームを前記反応域から除去する工程とを含む。

【００１１】

更に、本発明は、１つ以上の炭化水素を水素と一酸化炭素とを含む合成ガスに改質するための連続方法に関し、前記方法の開始段階は、

（ｉ）コバルトと酸素とを含む混合酸化物を含む触媒を含む反応域を含む反応器を提供する工程と、

（ｉｉ）１つ以上の不活性ガスを含む不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に連続的に通過させる工程と、

（ｉｉｉ）反応体ガスストリームを（ｉｉ）から得られた反応域内に連続的に流し込む工程であって、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームの９５～１００体積％が、１つ以上の炭化水素、二酸化炭素、及び水からなる工程と、

前記反応体ガスストリームを前記反応域における改質条件に供する工程と、

水素と一酸化炭素とを含む生成物ストリームを前記反応域から除去する工程とを含み、

ここで、（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．１）と設定（ｉｉｉ．１）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．２）とを含み、設定（ｉｉｉ．１）は、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）反応域内の温度、

（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度

の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．２）と異なる。

【００１２】

更にまた、本発明は、１つ以上の炭化水素を水素と一酸化炭素とを含む合成ガスに改質するための連続方法に関し、前記方法の開始段階は、

（ｉ）コバルトと酸素とを含む混合酸化物を含む触媒を含む反応域を含む反応器を提供する工程と、

（ｉｉ）１つ以上の不活性ガスを含む不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に連続的に通過させる工程と、

（ｉｉｉ）反応体ガスストリームを（ｉｉ）から得られた反応域内に連続的に流し込む工程であって、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームの９５～１００体積％が、１つ以上の炭化水素、二酸化炭素、及び水からなる工程と、

前記反応体ガスストリームを前記反応域における改質条件に供する工程と、

水素と一酸化炭素とを含む生成物ストリームを前記反応域から除去する工程とを含み、

ここで、（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．１）と設定（ｉｉｉ．１）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．２）とを含み、設定（ｉｉｉ．１）は、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）反応域内の温度、
（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度
の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．２）と異なり、
ここで、（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件は１つ以上の設定（ｉｉｉ．ｘ）を更に含み、設定（ｉｉｉ．ｘ）の各々は、
（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、
（ｂ）反応域内の温度、
（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度
の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．ｘ－１）と異なる（ｘは整数であり且つｘ＞２である）。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】合成ガスを製造するための一般的な先行技術のプロセスについて％単位の二酸化炭素及びメタン変換率を縦座標（左）に示す。また、ガス供給ストリームの温度、組成、及びガス時空間速度ＧＨＳＶが縦座標（右）に示される。ガス流通時間（ｔｉｍｅ　ｏｎｓｔｒｅａｍ）ＴＯＳは横座標に示される。

【図２】合成ガスを製造するための本発明によるプロセスについて％単位の二酸化炭素及びメタン変換を縦座標（左）に示す。また、反応体ガスストリームの温度、組成、及びガス時空間速度ＧＨＳＶが縦座標（右）に示される。ガス流通時間ＴＯＳは横座標に示される。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

反応器については、（ｉ）に従って提供される反応器が２つ以上の反応域を含むことが好ましい。更に、（ｉ）に従って提供される反応器が並列に配置される２つ以上の反応器を含むことが好ましい。

【００１５】

２つ以上の反応域が並列に配置されることが好ましい。更に、２つ以上の反応域が直列に配置されることが好ましい。

【００１６】

触媒については、（ｉ）に従う反応域が固定床触媒として配置された触媒を含むことが好ましい。

【００１７】

触媒の９９～１００重量％、より好ましくは９９．５～１００重量％、より好ましくは９９．９～１００重量％が混合酸化物からなることが好ましい。

【００１８】

触媒を任意の適した形態で反応域内に提供することができる。例えば、触媒は粉末であり得る。触媒が成形物、より好ましくは板状小片であることが好ましい。

【００１９】

参考実施例１に記載されるように測定される、触媒のＢＥＴ比表面積は７～１３m^2／ｇの範囲、より好ましくは７．５～１２m^2／ｇの範囲、より好ましくは８～１２m^2／ｇの範囲であることが好ましい。

【００２０】

更に、参考実施例１に記載されるように測定される、触媒のラングミュア（Ｌａｎｇｍｕｉｒ）比表面積は９～１５m^2／ｇの範囲であることが好ましい。

【００２１】

触媒中に含まれる混合酸化物については、元素として計算されると、混合酸化物の５～１０重量％がコバルトからなることが好ましい。

【００２２】

混合酸化物中に含まれるコバルトは、非晶相として及び／又は結晶相として存在し得る

。混合酸化物中に含まれるコバルトが１つ以上の結晶相として、より好ましくは少なくとも２つの結晶相として、より好ましくは少なくとも３つの結晶相として、より好ましくは３つの結晶相として存在していることが好ましい。

【００２３】

触媒中に含まれる混合酸化物については、混合酸化物がランタン及びアルミニウムのうちの１つ以上、より好ましくはランタン及びアルミニウムを更に含むことが好ましい。

【００２４】

混合酸化物がアルミニウムを更に含むことが好ましい。更に、混合酸化物がアルミニウムを更に含む場合、混合酸化物中、元素として計算されると、コバルトのアルミニウムに対する重量比が、少なくとも０．１：１、より好ましくは０．１３：１～０．３：１の範囲、より好ましくは０．１５：１～０．２５：１の範囲、より好ましくは０．１７：１～０．２２：１の範囲であることが好ましい。更に、混合酸化物がアルミニウムを更に含む場合、元素として計算されると、混合酸化物の３３～４０重量％、より好ましくは３４～３８重量％、より好ましくは３５～３７重量％、より好ましくは３５．５～３６．５重量％がアルミニウムからなることが好ましい。

【００２５】

混合酸化物がランタンを更に含むことが好ましい。更に、混合酸化物がランタンを更に含む場合、混合酸化物中、元素として計算されると、コバルトのランタンに対する重量比が０．２：１～０．６：１の範囲、より好ましくは０．２５：１～０．５：１の範囲であることが好ましい。更に混合酸化物がランタンを更に含む場合、元素として計算されると、混合酸化物の１５～２５重量％、より好ましくは１６～２３重量％がランタンからなることが好ましい。

【００２６】

混合酸化物については、混合酸化物の８０～１００重量％、より好ましくは９０～１００重量％、より好ましくは９２～１００重量％が結晶形態であることが好ましい。

【００２７】

混合酸化物がランタン及びアルミニウムを更に含むことが特に好ましい。混合酸化物がランタン及びアルミニウムを更に含む場合、混合酸化物が少なくともＬａＣｏＡｌ$_{11}$Ｏ$_{19}$の結晶相及びＬａＡｌ（Ｃｏ）Ｏ$_3$の結晶相を含むことが好ましい。

【００２８】

本発明によると、混合酸化物は、特に参考実施例２に記載されるように、Ｘ線回折によって測定され得る特異性を示す。したがって、更に、混合酸化物がランタン及びアルミニウム、並びに少なくともＬａＣｏＡｌ$_{11}$Ｏ$_{19}$の結晶相及びＬａＡｌ（Ｃｏ）Ｏ$_3$の結晶相を更に含む場合、混合酸化物中、参考実施例２に記載されるようにＸＲＤによって測定される、ＬａＣｏＡｌ$_{11}$Ｏ$_{19}$のＬａＡｌ（Ｃｏ）Ｏ$_3$に対する重量比が少なくとも１０：１、より好ましくは１０：１～２５：１の範囲であることが特に好ましい。

【００２９】

混合酸化物がランタン及びアルミニウムを更に含む場合、混合酸化物が結晶相ＬａＡｌＯ$_3$、より好ましくは結晶相ＬａＡｌＯ$_3$及び結晶相ＣｏＡｌ$_2$Ｏ$_4$、より好ましくは結晶相ＬａＡｌＯ$_3$、結晶相ＣｏＡｌ$_2$Ｏ$_4$、及び結晶相Ｌａ（ＯＨ）$_3$を含むことが好ましい。

【００３０】

更に、混合酸化物がランタン及びアルミニウムを更に含む場合、混合酸化物が結晶相ＬａＣｏＡｌ$_{11}$Ｏ$_{19}$及び結晶相ＣｏＡｌ$_2$Ｏ$_4$を含むことが好ましい。混合酸化物が結晶相ＬａＣｏＡｌ$_{11}$Ｏ$_{19}$及び結晶相ＣｏＡｌ$_2$Ｏ$_4$を含む場合、参考実施例２に記載されるようにＸＲＤによって測定される、ＬａＣｏＡｌ$_{11}$Ｏ$_{19}$のＣｏＡｌ$_2$Ｏ$_4$に対する重量比が少なくとも１０：１、より好ましくは１２：１～３０：１の範囲であることが好ましい。

【００３１】

混合酸化物は、元素の周期表の他の元素を更に含むことができる。したがって、混合酸

化物は、バリウム、ストロンチウム及びそれらの混合物のうちの１つ以上を更に含むことができる。

【００３２】

触媒が（ｉ）、（ｉｉ）及び（ｉｉｉ）の１つ以上において、より好ましくは（ｉｉ）及び（ｉｉｉ）の１つ以上において、より好ましくは（ｉｉ）及び（ｉｉｉ）において加熱されることが好ましい。

【００３３】

（ｉｉ）に従う不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に連続的に通過させるための条件については、特定の制限は受けない。触媒が（ｉｉ）の間３５０～４５０℃の範囲、より好ましくは３７５～４２５℃の範囲の温度に加熱されることが好ましい。

【００３４】

（ｉｉｉ）に従う反応体ガスストリームを（ｉｉ）から得られた反応域内に連続的に流し込むための条件については、また特定の制限は受けない。触媒が（ｉｉｉ）の間５５０～９８０℃の範囲、より好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９５０℃の範囲の温度に加熱されることが好ましい。

【００３５】

一般的には、プロセスは、酸素（O_2）を除去することによって行われるのが好ましい。特に、（ｉｉ）から得られた反応域が、反応体ガスストリームを（ｉｉｉ）に従って反応器内に流し込む前に酸素（O_2）を本質的に含まないことが好ましい。（ｉｉ）から得られた反応域が、反応体ガスストリームを（ｉｉｉ）に従って反応器内に流し込む前に０～０．１体積％、より好ましくは０～０．０１体積％、より好ましくは０～０．００１体積％の酸素（O_2）を含むことが特に好ましい。

【００３６】

炭化水素及び水のうちの１つ以上、より好ましくは炭化水素及び水を含み０～０．１体積％、より好ましくは０～０．０１体積％、より好ましくは０～０．００１体積％の二酸化炭素を含む反応体ストリームが、（ｉｉｉ）の前に、（ｉ）に従う反応域内に流し込まれないことが好ましい。

【００３７】

更に、９５～１００体積％、好ましくは９８～１００体積％、より好ましくは９９～１００体積％の、炭化水素及び水のうちの１つ以上、好ましくは炭化水素及び水からなるストリームが、（ｉｉｉ）の前に、（ｉ）に従う反応域内に流し込まれないことが好ましい。

【００３８】

更に、反応域については、（ｉｉ）から且つ（ｉｉｉ）の前に得られた反応域が二酸化炭素及び酸素（O_2）のうちの１つ以上を本質的に含まない、好ましくは二酸化炭素及び酸素（O_2）を含まないことが好ましい。（ｉｉ）から且つ（ｉｉｉ）の前に得られた反応域が０～０．１体積％、より好ましくは０～０．０１体積％、より好ましくは０～０．００１体積％の、二酸化炭素及び酸素（O_2）のうちの１つ以上、好ましくは二酸化炭素及び酸素（O_2）を含むことが特に好ましい。

【００３９】

不活性ガスストリームについては、（ｉｉ）に従う不活性ガスストリームの９５～１００体積％、より好ましくは９８～１００体積％、より好ましくは９９～１００体積％が１つ以上の不活性ガスからなることが好ましい。

【００４０】

不活性ガスについては、特定の制限は受けず、任意の適した不活性ガスを用いてもよい。（ｉｉ）に従う１つ以上の不活性ガスが窒素及びアルゴンのうちの１つ以上を含むことが好ましい。更に、１つ以上の不活性ガスが窒素及びアルゴンであることが特に好ましい。代わりに、１つ以上の不活性ガスが窒素、好ましくは技術的窒素であることが特に好ましい。

【００４１】

（ｉｉ）に従って不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に通過させる条件については、特定の制限は受けない。（ｉｉ）に従って不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に１０００～１００００／時間、より好ましくは２０００～６０００／時間の範囲、より好ましくは３０００～４０００／時間の範囲の不活性ガスストリームのガス時空間速度（ＧＨＳＶ）で通過させることが好ましい。

【００４２】

反応体ガスストリームについては、炭化水素の物理的又は化学的特性に関して特定の制限は受けない。炭化水素がメタン、エタン、プロパン及びブタンのうちの１つ以上、好ましくはメタンであることが好ましい。

【００４３】

（ｉｉ）から得られた反応域内に流される反応体ガスストリーム中、炭化水素の、二酸化炭素に対する体積比が０．７５：１～１．２５：１の範囲、より好ましくは０．８：１～１．２：１の範囲、より好ましくは０．９：１～１．１：１の範囲、より好ましくは０．９５：１～１．０５：１の範囲であることが好ましい。

【００４４】

更に、（ｉｉ）から得られた反応域内に流される反応体ガスストリーム中、炭化水素の、水に対する体積比が１．７：１～２．９：１の範囲、より好ましくは１．８：１～２．８：１の範囲、より好ましくは１．８５：１～２．７５：１の範囲であることが好ましい。

【００４５】

（ｉｉ）から得られた反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームの９６～１００体積％、より好ましくは９８～１００体積％、より好ましくは９９～１００体積％、より好ましくは９９．５～１００体積％が、炭化水素、二酸化炭素、及び水からなることが好ましい。

【００４６】

反応体ガスストリーム中に含まれる追加の成分については、特定の制限は受けない。例えば、（ｉｉ）から得られた反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームは、試験目的の内部標準として１つ以上の不活性ガス、より好ましくは窒素及びアルゴンのうちの１つ以上を更に含むことができる。これに関連して、（ｉｉ）から得られた反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームの１～５体積％、より好ましくは２～５体積％、より好ましくは４．５～５体積％が、１つ以上の不活性ガスからなることが好ましい。したがって、反応体ガスストリームの９５～１００体積％、より好ましくは９６～１００体積％、より好ましくは９７～１００体積％、より好ましくは９９～１００体積％、より好ましくは９９．５～１００体積％が、炭化水素、二酸化炭素、水、及び１つ以上の不活性ガスからなることが特に好ましい。

【００４７】

（ｉｉ）から得られた反応域を通過する前の反応体ガスストリームの特定の組成物については、特定の制限は受けない。（ｉｉ）から得られた反応域を通過する前に反応体ガスストリームの１～５０体積％、好ましくは１０～５０体積％、より好ましくは３０～５０体積％、より好ましくは３５～４５体積％、より好ましくは３７～４０．５体積％が炭化水素からなることが好ましい。更に、（ｉｉ）から得られた反応域を通過する前に反応体ガスストリームの１～５０体積％、好ましくは１０～５０体積％、より好ましくは３０～５０体積％、より好ましくは３５～４５体積％、より好ましくは３７～４０．５体積％が二酸化炭素（CO_2）からなることが好ましい。更に、（ｉｉ）から得られた反応域を通過する前に反応体ガスストリームの１～５０体積％、好ましくは５～３５体積％、より好ましくは１０～２５体積％、好ましくは１２～２３体積％、より好ましくは１４～２１体積％が、水（H_2O）からなることが好ましい。

【００４８】

（ｉｉ）に従う反応域における改質条件については、特定の制限は受けない。（ｉｉｉ）に従う反応域における改質条件が１～５０バール（ａｂｓ）の範囲、好ましくは１０～

４０バール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは１５～３０バール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは１７～２３バール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは１９～２１バール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは１９．５～２０．５バール（ａｂｓ）の範囲の気相の圧力を含むことが好ましい。更に、（ｉｉｉ）に従う反応域における改質条件が１０００～７５００／時間の範囲、より好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３５００～７５００／時間、より好ましくは３７００～７３００／時間、より好ましくは３９００～７１００／時間の反応体ガスストリームのガス時空間速度（ＧＨＳＶ）を含むことが好ましい。更に、（ｉｉｉ）に従う反応域における改質条件が５５０～９８０℃の範囲、好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９５０℃の範囲の反応域における気相の温度を含むことが好ましい。したがって、（ｉｉｉ）に従う反応域における改質条件が１９．５～２０．５バール（ａｂｓ）の範囲の気相の圧力、３９００～７１００／時間の範囲の反応体ガスストリームのガス時空間速度（ＧＨＳＶ）、及び６００～９５０℃の範囲の反応域における気相の温度を含むことが特に好ましい。

【００４９】

本発明によると、反応域における改質条件、特に反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、反応域内の温度、及び反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度は、異なった設定を有するように（ｉｉｉ）の間に変えられると考えうる。

【００５０】

したがって、１つ以上の炭化水素を水素と一酸化炭素とを含む合成ガスに改質するための連続方法の開始段階が、

（ｉ）コバルトと酸素とを含む混合酸化物を含む触媒を含む反応域を含む反応器を提供する工程と、

（ｉｉ）１つ以上の不活性ガスを含む不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に連続的に通過させる工程と、

（ｉｉｉ）反応体ガスストリームを（ｉｉ）から得られた反応域内に連続的に流し込む工程であって、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームの９５～１００体積％が、１つ以上の炭化水素、二酸化炭素、及び水からなる工程と、

前記反応体ガスストリームを前記反応域における改質条件に供する工程と、

水素と一酸化炭素とを含む生成物ストリームを前記反応域から除去する工程とを含み、

ここで、（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．１）と設定（ｉｉｉ．１）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．２）とを含み、設定（ｉｉｉ．１）は、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）反応域内の温度、

（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度

の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．２）と異なることが特に好ましい。

【００５１】

設定（ｉｉｉ．１）に従う、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、反応域内の温度、及び反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度については、特定の制限は受けない。設定（ｉｉｉ．１）に従う反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比が（２．５～２．９）：（２．５～２．９）：（０．８～１．２）、より好ましくは（２．５５～２．８）：（２．５５～２．８）：（０．９～１．１）、より好ましくは（２．６～２．７５）：（２．６～２．７５）：（０．９５～１．０５）であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．１）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、より好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９５０℃の範囲、より好ましくは８８０～９２０℃の範囲、より好ましくは８９０～９１０℃の範囲、より好ましくは８９５～９０５℃であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．１）に従う反応体ガスストリームのガス時空間速

度が１０００～７５００／時間の範囲、好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３７００～４３００／時間の範囲、より好ましくは３８００～４２００／時間の範囲、より好ましくは３９００～４１００／時間の範囲であることが好ましい。

【００５２】

設定（ｉｉｉ．１）が１～１０時間の範囲、より好ましくは３～８時間の範囲、より好ましくは４～６時間の範囲の時間の間維持されることが好ましい。

【００５３】

設定（ｉｉｉ．２）に従う、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、反応域内の温度、及び反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度については、また特定の制限は受けない。設定（ｉｉｉ．２）に従う反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比が（２．５～２．９）：（２．５～２．９）：（０．８～１．２）、より好ましくは（２．５５～２．８）：（２．５５～２．８）：（０．９～１．１）、より好ましくは（２．６～２．７５）：（２．６～２．７５）：（０．９５～１．０５）であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．２）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、より好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃の範囲、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．２）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、より好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３７００～４３００／時間の範囲、より好ましくは３８００～４２００／時間の範囲、より好ましくは３９００～４１００／時間の範囲であることが好ましい。

【００５４】

設定（ｉｉｉ．２）が１０～５０時間の範囲、好ましくは２０～４０時間の範囲、より好ましくは３０～３５時間の範囲の時間の間維持されることが好ましい。

【００５５】

（ｉｉｉ）の間の反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．１）と設定（ｉｉｉ．１）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．２）とを含む場合、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．２）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．３）を更に含むことが好ましく、ここで、設定（ｉｉｉ．３）は、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）反応域内の温度、

（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度

の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．２）と異なる。

【００５６】

設定（ｉｉｉ．３）に従う、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、反応域内の温度、及び反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度については、また特定の制限は受けない。設定（ｉｉｉ．３）に従う反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比が（１．７～２．１）：（１．７～２．１）：（０．８～１．２）、より好ましくは（１．８～１．９５）：（１．８～１．９５）：（０．９～１．１）、より好ましくは（１．８５～１．９）：（１．８５～１．９）：（０．９５～１．０５）であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．３）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、より好ましくは５７５～９７５℃の範囲、好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃の範囲、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．３）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、より好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３７００～４３００／時間、より好ま

しくは３８００～４２００／時間の範囲、より好ましくは３９００～４１００／時間の範囲であることが好ましい。
【００５７】
設定（ｉｉｉ．３）が５～５０時間の範囲、好ましくは１０～４０時間の範囲、より好ましくは２０～３０時間の範囲の時間の間維持されることが好ましい。
【００５８】
（ｉｉｉ）の間の反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．２）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．３）を含む場合、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．３）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．４）を更に含むことが好ましく、ここで、設定（ｉｉｉ．４）は、
（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、
（ｂ）反応域内の温度、
（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度
の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．３）と異なる。
【００５９】
設定（ｉｉｉ．４）に従う、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、反応域内の温度、及び反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度については、また特定の制限は受けない。設定（ｉｉｉ．４）に従う反応体ガスストリーム中の体積比炭化水素：二酸化炭素：水が（１．７～２．１）：（１．７～２．１）：（０．８～１．２）、より好ましくは（１．８～１．９５）：（１．８～１．９５）：（０．９～１．１）、より好ましくは（１．８５～１．９）：（１．８５～１．９）：（０．９５～１．０５）であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．４）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、より好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．４）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、より好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは６７００～７１００／時間、より好ましくは６８００～７１００／時間の範囲、より好ましくは６９００～７１００／時間の範囲であることが好ましい。
【００６０】
設定（ｉｉｉ．４）が２～３０時間の範囲、好ましくは５～２０時間の範囲、より好ましくは１０～１５時間の範囲の時間の間維持されることが好ましい。
【００６１】
（ｉｉｉ）の間の反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．３）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．４）を含む場合、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．４）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．５）を含むことが好ましく、ここで、設定（ｉｉｉ．５）は、
（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、
（ｂ）反応域内の温度、
（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度
の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．４）と異なる。
【００６２】
設定（ｉｉｉ．５）に従う、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、反応域内の温度、及び反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度については、また特定の制限は受けない。設定（ｉｉｉ．５）に従う反応体ガスストリーム中の体積比炭化水素：二酸化炭素：水が（２．５～２．９）：（２．５～２．９）：（０．８～１．２）、より好ましくは（２．５５～２．８）：（２．５５～２．８）：（０．９～１．１）、より好ましくは（２．６～２．７５）：（

２．６～２．７５）：（０．９５～１．０５）であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．５）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、より好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．５）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、より好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは６７００～７１００／時間、より好ましくは６８００～７１００／時間の範囲、より好ましくは６９００～７１００／時間の範囲であることが好ましい。

【００６３】

設定（ｉｉｉ．５）が２～３０時間の範囲、より好ましくは５～２０時間の範囲、より好ましくは１０～１５時間の範囲の時間の間維持されることが好ましい。

【００６４】

（ｉｉｉ）の間の反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．４）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．５）を含む場合、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．５）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．６）を更に含むことが好ましく、ここで、設定（ｉｉｉ．６）は、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）反応域内の温度、

（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度

の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．５）と異なる。

【００６５】

設定（ｉｉｉ．６）に従う、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、反応域内の温度、及び反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度については、また特定の制限は受けない。設定（ｉｉｉ．６）に従う反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比は（１．７～２．１）：（１．７～２．１）：（０．８～１．２）、より好ましくは（１．８～１．９５）：（１．８～１．９５）：（０．９～１．１）、より好ましくは（１．８５～１．９）：（１．８５～１．９）：（０．９５～１．０５）であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．６）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、より好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲であることが好ましい。更に、設定（ｉｉｉ．６）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３７００～４３００／時間、より好ましくは３８００～４２００／時間の範囲、より好ましくは３９００～４１００／時間の範囲であることが好ましい。

【００６６】

設定（ｉｉｉ．６）は２～３０時間の範囲、好ましくは５～２０時間の範囲、より好ましくは１０～１５時間の範囲の時間の間維持されることが好ましい。

【００６７】

（ｉｉｉ）の間の反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．５）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．６）を含む場合、反応域における改質条件は設定（ｉｉｉ．６）の直後に達成されるは１つ以上の設定（ｉｉｉ．ｘ）を更に含み得、ここで、設定（ｉｉｉ．ｘ）の各々は、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）反応域内の温度、

（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度

の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．ｘ－１）と異なる（ｘは整数であり且つｘ＞６である）。

【００６８】

全ての引用された文献は、参照によって本願明細書に組み込まれる。

【００６９】

単位バール（ａｂｓ）は、１バールが10^5Ｐａに等しい絶対圧力を意味する。

【００７０】

本発明を、示される従属関係及び後方参照から得られる下記の一連の実施形態及び実施形態の組み合わせによって更に例示する。特に、例えば「実施形態（１）～（４）のいずれか１つに記載の方法。」などの用語に関連して実施形態の範囲が言及される各例において、この範囲中の全ての実施形態が当業者に明示的に開示されていることを意味し、すなわち、この用語の語法は、「実施形態１、２、３及び４のいずれか１つに記載の方法」と同義であると当業者に理解されるべきであることに留意されたい。

【００７１】

１．　１つ以上の炭化水素を水素と一酸化炭素とを含む合成ガスに改質するための連続方法であって、前記方法の開始段階が、

（ｉ）コバルトと酸素とを含む混合酸化物を含む触媒を含む反応域を含む反応器を提供する工程と、

（ｉｉ）１つ以上の不活性ガスを含む不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に連続的に通過させる工程と、

（ｉｉｉ）反応体ガスストリームを（ｉｉ）から得られた反応域内に連続的に流し込む工程であって、反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームの９５～１００体積％が、１つ以上の炭化水素、二酸化炭素、及び水からなる工程と、

前記反応体ガスストリームを前記反応域における改質条件に供する工程と、

水素と一酸化炭素とを含む生成物ストリームを前記反応域から除去する工程とを含む、方法。

【００７２】

２．　（ｉ）に従う反応域が固定床触媒として配置された触媒を含む、実施形態１に記載の方法。

【００７３】

３．　（ｉ）に従って提供される反応器が２つ以上の反応域を含む、実施形態１又は２に記載の方法。

【００７４】

４．　２つ以上の反応域が並列に配置される、実施形態３に記載の方法。

【００７５】

５．　２つ以上の反応域が直列に配置される、実施形態３又は４に記載の方法。

【００７６】

６．　（ｉ）に従って提供される反応器が並列に配置される２つ以上の反応器を含む、実施形態１～５のいずれか１つに記載の方法。

【００７７】

７．　触媒の９９～１００重量％、好ましくは９９．５～１００重量％、より好ましくは９９．９～１００重量％が、混合酸化物からなる、実施形態１～６のいずれか１つに記載の方法。

【００７８】

８．　触媒が成形物、好ましくは板状小片である、実施形態１～７のいずれか１つに記載の方法。

【００７９】

９．　参考実施例１に記載されるように測定される、触媒のＢＥＴ比表面積が７～１３m^2／ｇの範囲、好ましくは７．５～１２m^2／ｇの範囲、より好ましくは８～１２m^2／ｇの範囲である、実施形態１～８のいずれか１つに記載の方法。

【００８０】
１０．参考実施例１に記載されるように測定される、触媒のラングミュア（Ｌａｎｇｍｕｉｒ）比表面積が９～１５ｍ^2／ｇの範囲である、実施形態１～９のいずれか１つに記載の方法。
【００８１】
１１．元素として計算されると、混合酸化物の５～１０重量％がコバルトからなる、実施形態１～１０のいずれか１つに記載の方法。
【００８２】
１２．コバルトが１つ以上の結晶相として、好ましくは少なくとも２つの結晶相として、より好ましくは少なくとも３つの結晶相として、より好ましくは３つの結晶相として存在している、実施形態１～１１のいずれか１つに記載の方法。
【００８３】
１３．混合酸化物が、ランタン及びアルミニウムのうちの１つ以上、好ましくはランタン及びアルミニウムを更に含む、実施形態１～１２のいずれか１つに記載の方法。
【００８４】
１４．混合酸化物がアルミニウムを更に含み、且つ混合酸化物中、元素として計算される、コバルトのアルミニウムに対する重量比が好ましくは少なくとも０．１：１、より好ましくは０．１３：１～０．３：１の範囲、より好ましくは０．１５：１～０．２５：１の範囲、より好ましくは０．１７：１～０．２２：１の範囲である、実施形態１～１３のいずれか１つに記載の方法。
【００８５】
１５．混合酸化物がランタンを更に含み、且つ混合酸化物中、元素として計算される、コバルトのランタンに対する重量比が好ましくは０．２：１～０．６：１の範囲、好ましくは０．２５：１～０．５：１の範囲である、実施形態１～１４のいずれか１つに記載の方法。
【００８６】
１６．混合酸化物がランタンを更に含み、元素として計算される、混合酸化物の１５～２５重量％、好ましくは１６～２３重量％がランタンからなる、実施形態１～１５のいずれか１つに記載の方法。
【００８７】
１７．混合酸化物がアルミニウムを更に含み、元素として計算される、混合酸化物の３３～４０重量％、好ましくは３４～３８重量％、より好ましくは３５～３７重量％、より好ましくは３５．５～３６．５重量％がアルミニウムからなる、実施形態１～１６のいずれか１つに記載の方法。
【００８８】
１８．混合酸化物の８０～１００重量％、好ましくは９０～１００重量％、より好ましくは９２～１００重量％が結晶形態である、実施形態１～１７のいずれか１つに記載の方法。
【００８９】
１９．混合酸化物がランタン及びアルミニウムを更に含み、混合酸化物が少なくとも$LaCoAl_{11}O_{19}$の結晶相及び$LaAl(Co)O_3$の結晶相を含む、実施形態１～１８のいずれか１つに記載の方法。
【００９０】
２０．混合酸化物において、参考実施例２に記載されるようにＸＲＤによって測定される、$LaCoAl_{11}O_{19}$の$LaAl(Co)O_3$に対する重量比が少なくとも１０：１、好ましくは１０：１～２５：１の範囲である、実施形態１９に記載の方法。
【００９１】
２１．混合酸化物がランタン及びアルミニウムを更に含み、混合酸化物が結晶相$LaAlO_3$、好ましくは結晶相$LaAlO_3$及び結晶相$CoAl_2O_4$、より好ましくは結晶相$LaAlO_3$、結晶相$CoAl_2O_4$、及び結晶相$La(OH)_3$を含む、実施形態

１～２０のいずれか１つに記載の方法。
【００９２】
２２．混合酸化物がランタン及びアルミニウムを更に含み、混合酸化物が結晶相$LaCoAl_{11}O_{19}$及び結晶相$CoAl_2O_4$を含む、実施形態１～２１のいずれか１つに記載の方法。
【００９３】
２３．混合酸化物がランタン及びアルミニウムを更に含み、混合酸化物が結晶相$LaCoAl_{11}O_{19}$及び結晶相$CoAl_2O_4$含み、ここで、参考実施例２に記載されるようにＸＲＤによって測定される、$LaCoAl_{11}O_{19}$の$CoAl_2O_4$に対する重量比が好ましくは少なくとも１０：１、より好ましくは１２：１～３０：１の範囲である、実施形態１～２２のいずれか１つに記載の方法。
【００９４】
２４．混合酸化物がバリウム、ストロンチウム及びそれらの混合物のうちの１つ以上を更に含む、実施形態１～２３のいずれか１つに記載の方法。
【００９５】
２５．触媒が（ｉ）、（ｉｉ）及び（ｉｉｉ）の１つ以上において、好ましくは（ｉｉ）及び（ｉｉｉ）の１つ以上において、より好ましくは（ｉｉ）及び（ｉｉｉ）において加熱される、実施形態１～２４のいずれか１つに記載の方法。
【００９６】
２６．（ｉｉ）の間、触媒が３５０～４５０℃の範囲、好ましくは３７５～４２５℃の範囲の温度に加熱される、実施形態１～２５のいずれか１つに記載の方法。
【００９７】
２７．（ｉｉｉ）の間、触媒が５５０～９８０℃の範囲、好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９５０℃の範囲の温度に加熱される、実施形態１～２６のいずれか１つに記載の方法。
【００９８】
２８．反応体ガスストリームを（ｉｉｉ）に従って反応器内に流し込む前に、（ｉｉ）から得られた反応域が０～０．１体積％、好ましくは０～０．０１体積％、より好ましくは０～０．００１体積％の酸素（O_2）を含む、実施形態１～２７のいずれか１つに記載の方法。
【００９９】
２９．炭化水素及び水のうちの１つ以上、好ましくは炭化水素及び水を含み０～０．１体積％、より好ましくは０～０．０１体積％、より好ましくは０～０．００１体積％の二酸化炭素を含む反応体ストリームが、（ｉｉｉ）の前に、（ｉ）に従う反応域内に流し込まれない、実施形態１～２８のいずれか１つに記載の方法。
【０１００】
３０．９５～１００体積％、好ましくは９８～１００体積％、より好ましくは９９～１００体積％の、炭化水素及び水のうちの１つ以上、好ましくは炭化水素及び水からなるストリームが、（ｉｉｉ）の前に、（ｉ）に従う反応域内に流し込まれない、実施形態１～２９のいずれか１つに記載の方法。
【０１０１】
３１．（ｉｉ）から且つ（ｉｉｉ）の前に得られた反応域が、０～０．１体積％、好ましくは０～０．０１体積％、より好ましくは０～０．００１体積％の、二酸化炭素及び酸素（O_2）のうちの１つ以上、好ましくは二酸化炭素及び酸素（O_2）を含む、実施形態１～３０のいずれか１つに記載の方法。
【０１０２】
３２．（ｉｉ）に従う不活性ガスストリームの９５～１００体積％、好ましくは９８～１００体積％、より好ましくは９９～１００体積％が１つ以上の不活性ガスからなる、実施形態１～３１のいずれか１つに記載の方法。
【０１０３】

３３．（ｉｉ）に従う１つ以上の不活性ガスが窒素及びアルゴンのうちの１つ以上を含む、実施形態１～３２のいずれか１つに記載の方法。

【０１０４】

３４．１つ以上の不活性ガスが窒素及びアルゴンである、実施形態１～３３のいずれか１つに記載の方法。

【０１０５】

３５．１つ以上の不活性ガスが窒素、好ましくは技術的窒素である、実施形態１～３３のいずれか１つに記載の方法。

【０１０６】

３６．（ｉｉ）に従って、不活性ガスストリームを（ｉ）に従う反応域に１０００～１００００／時間の範囲、好ましくは２０００～６０００／時間の範囲、より好ましくは３０００～４０００／時間の範囲の不活性ガスストリームのガス時空間速度（ＧＨＳＶ）で通過させる、実施形態１～３５のいずれか１つに記載の方法。

【０１０７】

３７．炭化水素がメタン、エタン、プロパン及びブタンのうちの１つ以上、好ましくはメタンである、実施形態１～３６のいずれか１つに記載の方法。

【０１０８】

３８．（ｉｉ）から得られた反応域内に流される反応体ガスストリーム中、炭化水素の二酸化炭素に対する体積比が０．７５：１～１．２５：１の範囲、好ましくは０．８：１～１．２：１の範囲、より好ましくは０．９：１～１．１：１の範囲、より好ましくは０．９５：１～１．０５：１の範囲である、実施形態１～３７のいずれか１つに記載の方法。

【０１０９】

３９．（ｉｉ）から得られた反応域内に流される反応体ガスストリーム中、炭化水素の、水に対する体積比が１．７：１～２．９：１の範囲、好ましくは１．８：１～２．８：１の範囲、より好ましくは１．８５：１～２．７５：１の範囲である、実施形態１～３８のいずれか１つに記載の方法。

【０１１０】

４０．（ｉｉ）から得られた反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームの９６～１００体積％、好ましくは９８～１００体積％、より好ましくは９９～１００体積％、より好ましくは９９．５～１００体積％が炭化水素、二酸化炭素、及び水からなる、実施形態１～３９のいずれか１つに記載の方法。

【０１１１】

４１．（ｉｉ）から得られた反応域を通過する前に、反応体ガスストリームの１～５０体積％、好ましくは１０～５０体積％、より好ましくは３０～５０体積％、より好ましくは３５～４５体積％、より好ましくは３７～４０．５体積％が炭化水素からなる、実施形態１～４０のいずれか１つに記載の方法。

【０１１２】

４２．（ｉｉ）から得られた反応域を通過する前に、反応体ガスストリームの１～５０体積％、好ましくは１０～５０体積％、より好ましくは３０～５０体積％、より好ましくは３５～４５体積％、より好ましくは３７～４０．５体積％が二酸化炭素（CO_2）からなる、実施形態１～４１のいずれか１つに記載の方法。

【０１１３】

４３．（ｉｉ）から得られた反応域を通過する前に、反応体ガスストリームの１～５０体積％、好ましくは５～３５体積％、より好ましくは１０～２５体積％、より好ましくは１２～２３体積％、より好ましくは１４～２１体積％が水（H_2O）からなる、実施形態１～４２のいずれか１つに記載の方法。

【０１１４】

４４．（ｉｉｉ）に従う反応域における改質条件が１～５０バール（ａｂｓ）の範囲、好ましくは１０～４０バール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは１５～３０バール（ａ

ｂｓ）の範囲、より好ましくは１７～２３バール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは１７～２３バール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは１９～２１バール（ａｂｓ）の範囲、より好ましくは１９．５～２０．５バール（ａｂｓ）の範囲の気相の圧力を含む、実施形態１～４３のいずれか１つに記載の方法。

【０１１５】

４５．（ｉｉｉ）に従う反応域における改質条件が１０００～７５００／時間の範囲、好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３５００～７５００／時間、より好ましくは３７００～７３００／時間、より好ましくは３９００～７１００／時間の反応体ガスストリームのガス時空間速度（ＧＨＳＶ）を含む、実施形態１～４４のいずれか１つに記載の方法。

【０１１６】

４６．（ｉｉｉ）に従う反応域における改質条件が５５０～９８０℃の範囲、好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９５０℃の範囲の反応域における気相の温度を含む、実施形態１～４５のいずれか１つに記載の方法。

【０１１７】

４７．（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．１）と設定（ｉｉｉ．１）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．２）とを含み、ここで、設定（ｉｉｉ．１）は、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）反応域内の温度、

（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度

の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．２）と異なる、実施形態１～４６のいずれか１つに記載の方法。

【０１１８】

４８．設定（ｉｉｉ．１）に従う反応体ガスストリーム中の体積比炭化水素：二酸化炭素：水が（２．５～２．９）：（２．５～２．９）：（０．８～１．２）、好ましくは（２．５５～２．８）：（２．５５～２．８）：（０．９～１．１）、より好ましくは（２．６～２．７５）：（２．６～２．７５）：（０．９５～１．０５）である、実施形態４７に記載の方法。

【０１１９】

４９．設定（ｉｉｉ．１）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９５０℃の範囲、より好ましくは８８０～９２０℃の範囲、より好ましくは８９０～９１０℃の範囲、より好ましくは８９５～９０５℃である、実施形態４７又は４８に記載の方法。

【０１２０】

５０．設定（ｉｉｉ．１）に従う反応体ガスストリームのガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３７００～４３００／時間の範囲、より好ましくは３８００～４２００／時間の範囲、より好ましくは３９００～４１００／時間の範囲である、実施形態４８～４９のいずれか１つに記載の方法。

【０１２１】

５１．設定（ｉｉｉ．１）が１～１０時間の範囲、好ましくは３～８時間の範囲、より好ましくは４～６時間の範囲の時間の間維持される、実施形態４７～５０のいずれか１つに記載の方法。

【０１２２】

５２．設定（ｉｉｉ．２）に従う反応体ガスストリーム中の体積比炭化水素：二酸化炭素：水が（２．５～２．９）：（２．５～２．９）：（０．８～１．２）、好ましくは（２．５５～２．８）：（２．５５～２．８）：（０．９～１．１）、より好ましくは（２．６～２．７５）：（２．６～２．７５）：（０．９５～１．０５）である、実施形態

４７～５１のいずれか１つに記載の方法。
【０１２３】
５３．設定（ｉｉｉ．２）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃の範囲、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲である、実施形態４７～５２のいずれか１つに記載の方法。
【０１２４】
５４．設定（ｉｉｉ．２）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３７００～４３００／時間の範囲、より好ましくは３８００～４２００／時間の範囲、より好ましくは３９００～４１００／時間の範囲である、実施形態４７～５３のいずれか１つに記載の方法。
【０１２５】
５５．設定（ｉｉｉ．２）が１０～５０時間の範囲、好ましくは２０～４０時間の範囲、より好ましくは３０～３５時間の範囲の時間の間維持される、実施形態４７～５４のいずれか１つに記載の方法。
【０１２６】
５６．（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．２）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．３）を更に含み、ここで、設定（ｉｉｉ．３）が、
（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、
（ｂ）反応域内の温度、
（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度
の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．２）と異なる、実施形態４７～５５のいずれか１つに記載の方法。
【０１２７】
５７．設定（ｉｉｉ．３）に従う反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比が（１．７～２．１）：（１．７～２．１）：（０．８～１．２）、好ましくは（１．８～１．９５）：（１．８～１．９５）：（０．９～１．１）、より好ましくは（１．８５～１．９）：（１．８５～１．９）：（０．９５～１．０５）である、実施形態５６に記載の方法。
【０１２８】
５８．設定（ｉｉｉ．３）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃の範囲、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲である、実施形態５６又は５７に記載の方法。
【０１２９】
５９．設定（ｉｉｉ．３）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３７００～４３００／時間、より好ましくは３８００～４２００／時間の範囲、より好ましくは３９００～４１００／時間の範囲である、実施形態５６～５８のいずれか１つに記載の方法。
【０１３０】
６０．設定（ｉｉｉ．３）が５～５０時間の範囲、好ましくは１０～４０時間の範囲、より好ましくは２０～３０時間の範囲の時間の間維持される、実施形態５６～５９のいずれか１つに記載の方法。
【０１３１】
６１．（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．３）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．４）を更に含み、ここで、設定（ｉｉｉ．４）は、
（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体

積比、
（ｂ）反応域内の温度、
（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度
の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．３）と異なる、実施形態５６～６０のいずれか１つに記載の方法。
【０１３２】
６２．設定（ｉｉｉ．４）に従う反応体ガスストリーム中の体積比炭化水素：二酸化炭素：水が（１．７～２．１）：（１．７～２．１）：（０．８～１．２）、好ましくは（１．８～１．９５）：（１．８～１．９５）：（０．９～１．１）、より好ましくは（１．８５～１．９）：（１．８５～１．９）：（０．９５～１．０５）である、実施形態６１に記載の方法。
【０１３３】
６３．設定（ｉｉｉ．４）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲である、実施形態６１又は６２に記載の方法。
【０１３４】
６４．設定（ｉｉｉ．４）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは６７００～７１００／時間、より好ましくは６８００～７１００／時間の範囲、より好ましくは６９００～７１００／時間の範囲である、実施形態６１～６３のいずれか１つに記載の方法。
【０１３５】
６５．設定（ｉｉｉ．４）が２～３０時間の範囲、好ましくは５～２０時間の範囲、より好ましくは１０～１５時間の範囲の時間の間維持される、実施形態６１～６４のいずれか１つに記載の方法。
【０１３６】
６６．（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件が、設定（ｉｉｉ．４）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．５）を更に含み、ここで、設定（ｉｉｉ．５）が、
（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、
（ｂ）反応域内の温度、
（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度
の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．４）と異なる、実施形態６１～６５のいずれか１つに記載の方法。
【０１３７】
６７．設定（ｉｉｉ．５）に従う反応体ガスストリーム中の体積比炭化水素：二酸化炭素：水が（２．５～２．９）：（２．５～２．９）：（０．８～１．２）、好ましくは（２．５５～２．８）：（２．５５～２．８）：（０．９～１．１）、より好ましくは（２．６～２．７５）：（２．６～２．７５）：（０．９５～１．０５）である、実施形態６６に記載の方法。
【０１３８】
６８．設定（ｉｉｉ．５）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲である、実施形態６６又は６７に記載の方法。
【０１３９】
６９．設定（ｉｉｉ．５）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは６７００～７１００／時間、より好ましくは６８００～７１０

０／時間の範囲、より好ましくは６９００～７１００／時間の範囲である、実施形態６６～６８のいずれか１つに記載の方法。

【０１４０】

７０．　設定（ｉｉｉ．５）が２～３０時間の範囲、好ましくは５～２０時間の範囲、より好ましくは１０～１５時間の範囲の時間の間維持される、実施形態６６～６９のいずれか１つに記載の方法。

【０１４１】

７１．　（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．５）の直後に達成される設定（ｉｉｉ．６）を更に含み、ここで、設定（ｉｉｉ．６）が、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）反応域内の温度、

（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度

の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．５）と異なる、実施形態６６～７０のいずれか１つに記載の方法。

【０１４２】

７２．　設定（ｉｉｉ．６）に従う反応体ガスストリーム中の体積比炭化水素：二酸化炭素：水が（１．７～２．１）：（１．７～２．１）：（０．８～１．２）、好ましくは（１．８～１．９５）：（１．８～１．９５）：（０．９～１．１）、より好ましくは（１．８５～１．９）：（１．８５～１．９）：（０．９５～１．０５）である、実施形態７１に記載の方法。

【０１４３】

７３．　設定（ｉｉｉ．６）に従う反応域内の温度が５５０～９８０℃の範囲、好ましくは５７５～９７５℃の範囲、より好ましくは６００～９７０℃の範囲、より好ましくは９３０～９７０℃、より好ましくは９４０～９６０℃の範囲、より好ましくは９４５～９５５℃の範囲である、実施形態７１又は７２に記載の方法。

【０１４４】

７４．　設定（ｉｉｉ．６）に従うガス時空間速度が１０００～７５００／時間の範囲、好ましくは１２５０～７３００／時間の範囲、より好ましくは１５００～７１００／時間の範囲、より好ましくは３７００～４３００／時間、より好ましくは３８００～４２００／時間の範囲、より好ましくは３９００～４１００／時間の範囲である、実施形態７１～７３のいずれか１つに記載の方法。

【０１４５】

７５．　設定（ｉｉｉ．６）が２～３０時間の範囲、好ましくは５～２０時間の範囲、より好ましくは１０～１５時間の範囲の時間の間維持される、実施形態７１～７４のいずれか１つに記載の方法。

【０１４６】

７６．　（ｉｉｉ）の間、反応域における改質条件が設定（ｉｉｉ．６）後に達成される１つ以上の設定（ｉｉｉ．ｘ）を更に含み、ここで、設定（ｉｉｉ．ｘ）の各々は、

（ａ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリーム中の炭化水素：二酸化炭素：水の体積比、

（ｂ）反応域内の温度、

（ｃ）反応域内に流し込まれる反応体ガスストリームのガス時空間速度

の少なくとも１つにおいて設定（ｉｉｉ．ｘ－１）と異なる

（ｘは整数であり且つｘ＞６である）、実施形態７１～７５のいずれか１つに記載の方法。

【０１４７】

本発明を以下の実施例及び参考実施例によって更に例示する。

【実施例】

【０１４８】

参考実施例１：ＢＥＴ比表面積及びラングミュア（Ｌａｎｇｍｕｉｒ）比表面積の測定
　ＢＥＴ比表面積及びラングミュア（Ｌａｎｇｍｕｉｒ）比表面積は、ＤＩＮ６６１３１に開示される方法に従って７７Ｋで窒素物理的収着によって測定された。
【０１４９】
参考実施例２：ＸＲＤによる結晶度の測定
　実験室用回折計（Ｄ８　Ｄｉｓｃｏｖｅｒ，Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＸＳ　ＧｍｂＨ，Ｋａｒｌｓｒｕｈｅ）を使用して粉末Ｘ線回折（ＰＸＲＤ）データを集めた。モリブデンＸ線管を使用して計測器を準備した。曲げゲルマニウムヨハンセン型一次モノクロメーターを使用して固有Ｋ－アルファ線を単色化した。データは、Ｂｒａｇｇ－Ｂｒｅｎｔａｎｏ反射幾何学で収集された。ＬＹＮＸＥＹＥエリア・ディテクターを利用して、散乱Ｘ線信号を収集した。
【０１５０】
　ＩＫＡチューブ・ミル及びＭＴ４０．１００使い捨て粉砕チャンバを使用して粉末を微粉砕した。粉末を試料ホルダー内に置き、ガラス板を使用して平らにした。
【０１５１】
　ＤＩＦＦＲＡＣ．ＥＶＡ　Ｖ４及びＤＩＦＦＲＡＣ．ＴＯＰＡＳ　Ｖ４　ソフトウェア（Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＸＳ　ＧｍｂＨ）を使用してデータ分析を行なった。ＤＩＦＦＲＡＣ．ＥＶＡを使用して結晶度を推定した。デフォルト値をアルゴリズム（ＤＩＦＦＲＡＣ．ＥＶＡ　Ｕｓｅｒ　Ｍａｎｕａｌ，２０１４，Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＸＳ　ＧｍｂＨ，Ｋａｒｌｓｒｕｈｅ）のための入力情報として使用した。
【０１５２】
　ＤＩＦＦＲＡＣ．ＴＯＰＡＳを使用して全ての他のパラメーターを決定した。六方晶ＬａＣｏＡｌ$_{11}$Ｏ$_{19}$、斜方六面体晶ＬａＡｌＯ$_{3}$、立方晶ＣｏＡｌ$_{2}$Ｏ$_{4}$、六方晶Ｌａ（ＯＨ）$_{3}$、立方晶ＣｏドープＬａＡｌＯ$_{3}$及びコランダムの結晶構造を用いて回折パターン全体をシミュレートした。シミュレーションの間、２９のパラメーターを改良して、シミュレートされた回折を測定されたデータに適合させた。結果が以下の表１に示される。
【０１５３】

【表１】

表1:
精製のためのパラメーター

パラメーター	構造	変数の数
チェビシェフ多項式によるバックグラウンド	球状	2
約6.6° 2のピークによるバックグラウンド	球状	3
試料変位	球状	1
	六方晶 $LaCoAl_{11}O_{19}$	
微結晶のサイズ		1
スケールファクタ		1
格子		2
方位配列*		1
	立方晶 Coドープ $LaAlO_3$	
微結晶のサイズ		1
スケールファクタ		1
格子		1
Coドーピングファクタ		1
	斜方六面体晶 $LaAlO_3$	
微結晶のサイズ		1
スケールファクタ		1
格子		2
	コランダム	
微結晶のサイズ		1
スケールファクタ		1
格子		2
	立方晶 $CoAl_2O_4$	
微結晶のサイズ		1
スケールファクタ		1
格子		1
	六方晶 $La(OH)_3$	
スケールファクタ		1
格子		2

*(1 1 0)方向に沿ってMarch-Dollaseモデルを使用する。
使用される結晶構造は全て、無機結晶構造 データベース (ICSD) (ICSD,FIZ Karlsruhe (https://icsd.fiz-karlsruhe.de/))又はPearson‘s Crystal Data (PCD) (Pearson‘s Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds, Release 2016/2017, ASM International, Materials Park, Ohio, USA)から検索された。以下の表2は、使用される構造の参照番号を記載する。

【０１５４】

【表２】

表2:

使用される構造の番号

	ICSD 番号	PCD 番号
六方晶 $LaCoAl_{11}O_{19}$		1502158
立方晶 Co ドープ $LaAlO_3$		1501066
斜方六面体晶 $LaAlO_3$	28629	
コランダム		1520618
立方晶 $CoAl_2O_4$	163275	
六方晶 $La(OH)_3$	192271	

【０１５５】

微結晶のサイズの値は、ＤＩＦＦＲＡＣ．ＴＯＰＡＳでＬｖｏｌ－ＦＷＨＭとして報告されたものである。信頼できる微結晶のサイズの値を確実にするために回折計の幾何学的配置をソフトウェアに入力して基礎パラメーターアプローチ（ＤＩＦＦＲＡＣ．ＴＯＰＡＳ Ｕｓｅｒ Ｍａｎｕａｌ，２０１４、Ｂｒｕｋｅｒ ＡＸＳ ＧｍｂＨ，Ｋａｒｌｓｒｕｈｅ）に基づいた計器分解能の計算を可能にする。スケールファクタは、ＤＩＦＦＲＡＣ．ＴＯＰＡＳによって質量パーセント値に再計算され、記録された。

【０１５６】

実施例１：コバルトと酸素とを含む混合酸化物の調製

合成ガスを製造するためのプロセスにおいて触媒として試験された混合酸化物を以下の合成手順に従って調製した：６ｋｇのＡｌＯＯＨ水溶液（Ｄｉｓｐｅｒａｌ（登録商標）、Ｓａｓｏｌ、７８重量％のAl_2O_3を含有する）、１．９５ｋｇの$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$（Ｍｅｒｃｋ、９７％の純度を有する）及び４．８ｋｇの$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$（Ｆｌｕｋａ、９９％の純度を有する）を混練機内で均質に混合し、８５０ｍｌの水を加えた。混合物を４ｍｍの円柱に押出した。これらのストランドをマッフル炉内で１０５℃で１６時間の間乾燥させた。次に、乾燥されたストランドを以下の順序でマッフル炉内で仮焼した：ａ）４９０℃で１５分間、ｂ）５２０℃で１２０分間。その後、仮焼したストランドを０．５～１．０ミリメートルの直径を有する粒子に割り、最後に１１００℃の空気中で３０時間の間仮焼した。

【０１５７】

得られた混合酸化物は、それぞれ元素として計算されると、３６重量％のアルミニウム、５．８重量％のコバルト及び２３重量％のランタンを含んだ。最終触媒のＢＥＴ比表面積は、参考実施例１に従って測定したとき１１m^2／ｇであった。

【０１５８】

実施例２：触媒試験

触媒試験は、単一の反応器を含む試験装置で行われた。この装置は、（１．０００バールで）１１００℃及び（最高９５０℃で）２０バールまでの広い温度及び圧力領域での試験条件を可能にする。反応体ガスストリームのためのガス供給物として二酸化炭素、メタン、水素、窒素及びアルゴンを提供し、質量流量制御装置（ＭＦＣ）によってオンライン制御する。貯水器に接続された蒸発器によってスチームとして水をガス供給ストリームに加え、それにより、蒸発器への投入は、流量計によってポンプ制御される高性能液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）によって行われた。生成物ストリームの組成の分析は、内部標準としてＡｒを使用してンラインガスクロマトグラフィーによって行われた。ガスクロマトグラフィー分析は、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン及びC_2－成分の定量化を可能にした。ガスクロマトグラフィー法の時間は約２４分であった。

【０１５９】

触媒試験のために、裂片（０．５～１．０μｍの粒径）として１５ｍｌの触媒を使用した。セラミック器具を使用して試料を反応器の恒温領域内に置いた。実験の開始前に背圧を測定した。

【０１６０】

生成物ストリームの定量化に基づいてメタン変換率及び二酸化炭素変換率を式［１］及び［２］に従って計算した。

CH_4－変換率：ｘ（CH_4）＝１－（CH_4－ｏｕｔ／CH_4－ｉｎ）［１］

CO_2－変換率：ｘ（CO_2）＝１－（CO_2－ｏｕｔ／CO_2－ｉｎ）［２］

【０１６１】

ガス時空間速度（ＧＨＳＶ）は式［３］に従って定義される。

ＧＨＳＶ＝全ガスストリームの流量［Ｌ／ｈ］／触媒画分の体積［Ｌ］［３］

【０１６２】

比較例２．１：一般的なプロセスにおける実施例１の触媒の触媒試験

メタンを合成ガスに変換するためのプロセスにおいて一般に使用される反応パラメーターを表３に記載する。プロセスは、メタンと水だけがガス供給ストリームにおいて使用される反応段階から開始し、その後に、メタンとスチームが二酸化炭素によって部分的に置き換えられる時間の長くかかる段階が続く。圧力は２０バール（ａｂｓ）であった。

【０１６３】

【表３】

表3:

合成ガスを製造するための比較プロセスにおいて一般に使用される反応条件及び順序

ガス流通時間 /h	時間 / h	反応器壁の温度 /°C	CH_4 / 体積%	CO_2 / 体積%	H_2O / 体積%	GHSV / h^{-1}
0.0	10.0	900	47.5	0	47,5	4000
10.9	20.6	900	3167	31.66	31.67	4000
32.5	22.6	900	37.5	37.5	20	4000
56.4	45.8	950	37.5	37.5	20	4000
102.8	22.8	950	37.5	37.5	20	6000
126.2	34.0	950	40	40	15	6000
160.9	10.0	950	37.5	37,5	20	6000
177.6	39.5	950	40	40	15	4000

【０１６４】

本発明による合成ガスの調製のための得られた活性を図１に記載する。

【０１６５】

実施例２．２：本発明によるプロセスでの実施例１の触媒の触媒試験

本発明のプロセスに従って改良された活性を得るために使用される反応パラメーターを表４に記載する。この場合、プロセスは、メタン、二酸化炭素及び水を含有する反応体ガスストリームで最初から開始する。圧力は２０バール（ａｂｓ）であった。

【０１６６】

【表４】

表4:

本発明によるプロセスにおいて使用される反応条件及び順序

ガス流通時間 /h	時間 /h	反応器壁の温度 /°C	CH_4 / 体積%	CO_2 / 体積%	H_2O / 体積%	GHSV / h^{-1}
0.0	5.8	900	40	40	15	4000
7.3	32.5	950	40	40	15	4000
40.8	24.8	950	37.5	37.5	20	4000
66.6	12.1	950	37.5	37.5	20	7000
79.5	11.5	950	40	40	15	7000
91.9	11.6	950	37.5	37.5	20	4000

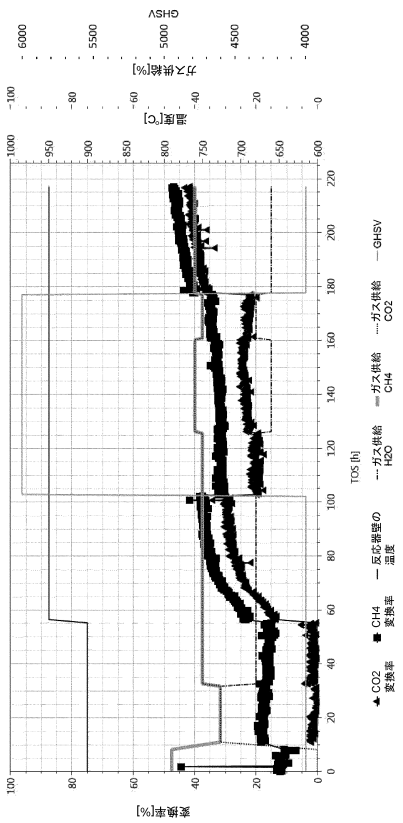
【０１６７】

本発明による合成ガスの調製のために得られた活性を図２に示す。図２から見ることができるように、実施例２．２に従って本発明のプロセスにおいて使用される触媒の活性は、特に、表４に記載された作業条件を使用することによって、比較例２．１の場合の２倍である。CO_2－変換率は５０％未満にならず、CH_4－変換率は４５％未満にならないことが図２から詳細に知ることができる。それと比較して、先行技術によるプロセスについてはCO_2－変換率は４５％に達せず、CH_4－変換率は５０％に達しないことを図１に見ることができる。温度の変化、ガス時空間速度及びガス供給物の組成などの同じ条件が本発明の実施例及び比較例の両方に適用され、それによってガス供給物中のスチーム、メタン及び二酸化炭素の含有量が経時的に変化したので、これはいっそう驚くべきことである。

【図面】

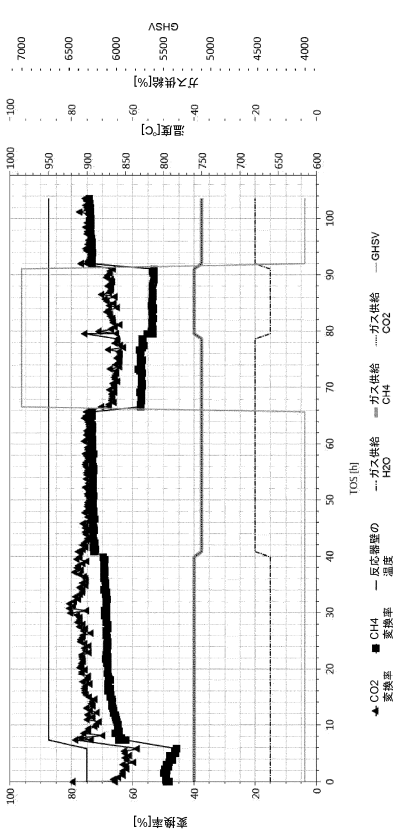
【図１】

図１


GHSV
ガス供給[%]
温度[℃]
変換率[%]
TOS [h]
CO2 変換率
CH4 変換率
反応器壁の温度
ガス供給 H2O
ガス供給 CH4
ガス供給 CO2
GHSV

【図２】

図２


GHSV
ガス供給[%]
温度[℃]
変換率[%]
TOS [h]
CO2 変換率
CH4 変換率
反応器壁の温度
ガス供給 H2O
ガス供給 CH4
ガス供給 CO2
GHSV

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/066145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J23/75 B01J23/83 B01J37/00 C01B3/40
ADD.

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)
B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/157202 A1 (BASF SE [DE]) 6 August 2020 (2020-08-06) abstract claims 1,15 table 6	1-15
X	US 9 770 706 B2 (SAUDI BASIC IND CORP [SA]) 26 September 2017 (2017-09-26) claims 1, 13-16 column 13, line 55 - column 14, line 3	1,3,5-9
A	US 9 566 571 B2 (BASF SE [DE]) 14 February 2017 (2017-02-14) abstract claims 1-8 column 13, line 36 - column 14, line 39 column 16, lines 20-50 tables 1-5	1-15

-/--

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

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 September 2022	05/10/2022

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Alvarez Rodriguez, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/066145

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016/311684 A1 (MILANOV ANDRIAN [DE] ET AL) 27 October 2016 (2016-10-27) abstract claims 1,13 paragraphs [0022], [0023], [0050], [0051], [0076], [0077], [0083] - [0085], [0109], [0110], [0117], [0118] -----	1-15
A	US 2016/207031 A1 (SCHWAB EKKEHARD [DE] ET AL) 21 July 2016 (2016-07-21) paragraphs [0001], [0038] - [0041], [0099] - [0110], [0132] - [0134] tables 1-6 -----	1-15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/066145

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2020157202 A1	06-08-2020	CN 113329815 A	31-08-2021
		EP 3917666 A1	08-12-2021
		JP 2022519508 A	24-03-2022
		TW 202039370 A	01-11-2020
		US 2022134312 A1	05-05-2022
		WO 2020157202 A1	06-08-2020
US 9770706 B2	26-09-2017	EP 2810709 A1	10-12-2014
		EP 3003551 A1	13-04-2016
		US 2016121305 A1	05-05-2016
		WO 2014195904 A1	11-12-2014
US 9566571 B2	14-02-2017	US 2013210619 A1	15-08-2013
		US 2014191449 A1	10-07-2014
US 2016311684 A1	27-10-2016	CN 106029558 A	12-10-2016
		DE 112014005798 A5	06-10-2016
		EP 2886514 A1	24-06-2015
		JP 2017501958 A	19-01-2017
		KR 20160100327 A	23-08-2016
		RU 2016129500 A	25-01-2018
		US 2016311684 A1	27-10-2016
		WO 2015091310 A1	25-06-2015
US 2016207031 A1	21-07-2016	US 2013116116 A1	09-05-2013
		US 2016207031 A1	21-07-2016

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ベルク，クアプファルツリング １０４

(72)発明者 マグナス，サンドラ
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－ボッシュ－シュトラーセ ３８

(72)発明者 クシェル，アンドレアス
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－ボッシュ－シュトラーセ ３８

(72)発明者 クレツスカ，クリスティアーネ
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－ボッシュ－シュトラーセ ３８

(72)発明者 カウフマン レチュルスキ，マルセロ ダニエル
ベルギー国 ２０４０ アントウェルペン，スケルデラーン ６００

Ｆターム（参考） 4G140 EA03 EA05 EA06 EB03 EC01 EC02 EC04
4G169 AA02 BB04A BB04B BC16A BC16B BC42A BC42B BC67A BC67B BD02A BD02B