

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)		
C 0 1 B	3/40	(2006.01)	C 0 1 B	3/40	4 G 1 4 0	
B 0 1 J	23/72	(2006.01)	B 0 1 J	23/72	M	4 G 1 6 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全14頁)

出願番号	特願2010-500682(P2010-500682)	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1
(21)国際出願番号	PCT/JP2009/053235	(74)代理人	100086380 弁理士 吉田 稔
(22)国際出願日	平成21年2月24日(2009.2.24)	(74)代理人	100103078 弁理士 田中 達也
(31)優先権主張番号	特願2008-42776(P2008-42776)	(72)発明者	住田 俊彦 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内
(32)優先日	平成20年2月25日(2008.2.25)	(72)発明者	土屋 貴裕 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1 住友精化株式会社内
(33)優先権主張国	日本国(JP)		

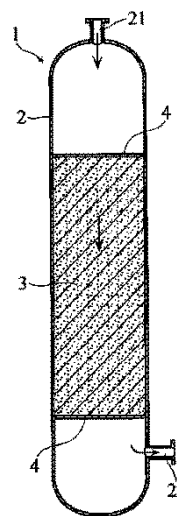
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素の製造方法および装置

(57) 【要約】

水素の製造方法は、少なくとも炭化水素と水とを含む混合原料から、改質触媒の存在下において少なくとも水蒸気改質反応を行う反応系により水素を製造するに際して、上記改質触媒としてCuO単独触媒を用いている。上記混合原料はさらに酸素を含み、上記反応系は上記改質触媒の存在下において部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を行わせる。

FIG. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも炭化水素と水とを含む混合原料から、改質触媒の存在下において少なくとも水蒸気改質反応を行う反応系により水素を製造する方法であって、

上記改質触媒は、CuO 単独触媒からなる、水素の製造方法。

【請求項 2】

上記混合原料はさらに酸素を含み、上記反応系は上記改質触媒の存在下において部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を行わせる、請求項 1 に記載の水素の製造方法。

【請求項 3】

上記改質触媒は、アルミナ、シリカ、ゼオライトおよび活性炭からなる群より選択される担体に担持されたものである、請求項 1 に記載の水素の製造方法。 10

【請求項 4】

上記炭化水素は、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、メタン、プロパンおよびブタンからなる群より選択される、請求項 1 に記載の水素の製造方法。

【請求項 5】

上記炭化水素はメタノールであり、上記混合原料中の水とメタノールのモル比率は、1.5 ~ 2.0 である、請求項 1 に記載の水素の製造方法。

【請求項 6】

上記部分酸化改質反応による発熱量と上記水蒸気改質反応による吸熱量とが実質的に等しくなるように、上記混合原料における炭化水素、酸素及び水の比率を選択する、請求項 2 に記載の水素の製造方法。 20

【請求項 7】

上記炭化水素はメタノールであり、上記部分酸化改質反応の比率が 20 ~ 30 % であり、上記水蒸気改質反応の比率が 80 ~ 70 % となるように上記混合原料におけるメタノール、酸素及び水の比率を選択する、請求項 7 に記載の水素の製造方法。

【請求項 8】

改質触媒が配されたガス流路を有する改質反応器を含み、炭化水素、酸素および水を含む混合原料から、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応により水素を含有する改質ガスを生じさせるための水素製造装置であって、

上記改質触媒は、CuO 単独触媒からなる、水素製造装置。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも炭化水素と水とを含む混合原料から、改質触媒の存在下において少なくとも水蒸気改質反応を行う反応系により水素を製造する方法に関する。特に、本発明は、炭化水素、酸素および水を含む混合原料から、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を含むオートサーマル改質法により水素を製造する方法に関する。さらに、本発明は、そのような水素製造方法を実施するための水素製造装置にも関する。

【背景技術】

【0002】

水素を工業的に製造する方法として、部分酸化法と水蒸気改質法とを組み合わせたオートサーマル改質法が知られている。このオートサーマル改質法においては、水素の発生源として炭化水素を用いる。部分酸化法においては、発熱反応である部分酸化改質反応により炭化水素と酸素から水素と二酸化炭素が発生する。一方、水蒸気改質法においては、吸熱反応である水蒸気改質反応により炭化水素と水から水素と二酸化炭素が発生する。オートサーマル改質法は、部分酸化改質反応による発熱量と水蒸気改質反応による吸熱量とをバランスさせて、理想的には外部加熱が不要な熱自立型の改質反応を行わせる手法である。例えば、炭化水素としてメタノールを用いる場合、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応の反応式は、下記の式(1)および(2)で表される。

【0003】

10

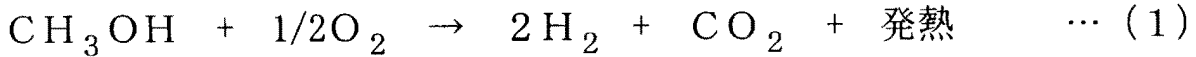
20

30

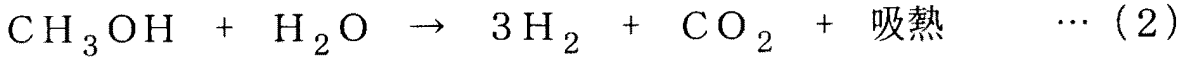
40

50

【化 1】



【化 2】



【 0 0 0 4 】

これらの反応は、いずれも改質触媒が関与することにより進行する。オートサーマル改質法では、一般に、銅/亜鉛含有触媒（Cu/ZnO触媒）が用いられる。Cu/ZnO触媒は、CuO/ZnO触媒（酸化銅/酸化亜鉛触媒）などを還元することにより得られ、比表面積を大きくして触媒効率を向上させる観点などにより、例えば微粉末のアルミナを分散剤として、ペレット状に成型された状態にして利用される。

【 0 0 0 5 】

オートサーマル改質法においては、上記式（1）で表す発熱反応が起こったすぐ近傍で上記式（2）の吸熱反応が起これば、熱の授受が効率よく行われると考えられる。そこで、部分酸化改質反応と水蒸気改質反応とを共通の改質触媒によって同時に進行させる試みがなされてきた。しかしながら、実際には、部分酸化改質反応は、水蒸気改質反応に比べて反応速度が速い。このため、例えば、炭化水素と酸素と水とを含む混合原料が改質反応器に供給されると、改質反応器内のガス流路の上流側では、部分酸化改質反応が水蒸気改質反応よりも優位に起こり、部分的に過度な温度上昇を招くことになる。その結果、過度に高温となる領域の改質触媒については、シンタリングによる比表面積の減少により触媒活性が損なわれる虞があり、オートサーマル改質反応を長時間持続させることが困難である。その一方、改質反応器内のガス流路の下流側では、吸熱反応である水蒸気改質反応が部分酸化改質反応よりも優位に起こるため、次第に温度が低下する。ここで、オートサーマル改質法における水蒸気改質反応を十分に進行させるために、当該水蒸気改質反応による吸熱量も見込んだ熱量を部分酸化改質反応による発熱で賄おうとする場合、高温領域が過度に高温となる傾向にある。オートサーマル改質反応を実現するためには、部分的に過度な高温領域が生じることは不可避になってきている。

【 0 0 0 6 】

高温下での触媒活性の低下の問題に対し、Cu/ZnO触媒に貴金属種などの他の金属種を添加した複合改質触媒を使用することにより、触媒活性の低下を抑制し、改質触媒の耐久性を改善する方法が提案されている（例えば、特許文献1, 2を参照）。

【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開2002-79101号公報

【特許文献2】特開2003-144931号公報

【 0 0 0 8 】

しかしながら、実際には、上記複合改質触媒によってもオートサーマル改質法における問題を充分には解決できるものではなかった。即ち、上記複合改質触媒を用いても、部分酸化改質反応によって生じる過度な高温領域下での耐久性については十分に改善が見られない。また、上記複合改質触媒は、水蒸気改質反応について反応選択性が通常のCu/ZnO触媒よりも劣っており、水素の生成効率が低下するとともに、不要な副生成物が生じやすいという問題がある。さらに、上記複合改質触媒そのものが高価であった不都合もある。

【発明の開示】

【 0 0 0 9 】

本発明は、このような事情の下で考え出されたものであって、改質触媒の存在下におけるオートサーマル改質法による水素の製造において、触媒活性の低下を防止し、オートサーマル改質反応を長時間持続させることを目的としている。

【 0 0 1 0 】

本発明の第1の側面によれば、少なくとも炭化水素と水とを含む混合原料から、改質触媒の存在下において少なくとも水蒸気改質反応を行う反応系により水素を製造する方法であって、上記改質触媒は、CuO単独触媒からなる、水素の製造方法が提供される。特に、本発明においては、上記混合原料はさらに酸素を含み、上記反応系は上記改質触媒の存在下において部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を行わせる場合に特に優れた効果を発揮する。

【 0 0 1 1 】

本発明者は、上記課題を解決するべく鋭意検討したところ、オートサーマル改質反応における改質触媒としてCuO単独触媒が適していることを見出して本発明を完成させるに到ったものである。すなわち、従来知見では、水蒸気改質反応にはCu/ZnO触媒が適していると考えられており、Cu/ZnO触媒をベースとして他の金属種を添加するなどの改善が試されてきた。このような従来知見に反して、本発明者は、水蒸気改質反応の改質触媒として、意外にもCuO単独触媒が適用可能であることを見出したのである。そして、CuO単独触媒をオートサーマル改質反応における改質触媒として用いた場合においては、部分酸化改質反応による高温領域が生じても、長時間経過後における触媒活性の低下は殆ど見られないという良好な結果を得ることができた。

【 0 0 1 2 】

好ましくは、上記改質触媒は、アルミナ、シリカ、ゼオライトおよび活性炭からなる群より選択される担体に担持されたものである。

【 0 0 1 3 】

好ましくは、上記炭化水素は、メタノール、エタノール、ジメチルエーテル、メタン、プロパンおよびブタンからなる群より選択される。

【 0 0 1 4 】

上記炭化水素がメタノールである場合、好ましくは、上記混合原料中の水とメタノールのモル比率は、1.5～2.0である。

【 0 0 1 5 】

上記炭化水素がメタノールである場合、好ましくは、上記部分酸化改質反応の比率が20～30%であり、上記水蒸気改質反応の比率が80～70%となるように上記混合原料におけるメタノール、酸素及び水の比率が選択される。より具体的には、上記部分酸化改質反応の比率が20～30%であり、上記水蒸気改質反応の比率が80～70%となるように上記混合原料における炭化水素、酸素及び水の比率が選択される。

【 0 0 1 6 】

本発明の第3の側面によれば、改質触媒が配されたガス流路を有する改質反応器を含み、炭化水素、酸素および水を含む混合原料から、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応により水素を含有する改質ガスを生じさせるための水素製造装置であって、上記改質触媒は、CuO単独触媒からなる、水素製造装置が提供される。このような構成の水素製造装置を用いることにより、本発明の第1の側面による製造方法を適切に行うことができる。

【 0 0 1 7 】

本発明のその他の特徴および利点は、添付図面を参照して以下に行う詳細な説明によって、より明らかとなる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 本発明に係る水素製造装置の主要部を構成する改質反応器の概略構造を示す断面図である。

【 図 2 】 本発明の実施例および比較例における改質反応部の温度分布を示すグラフである。

【 図 3 】 改質触媒の耐久性を示すグラフである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

10

20

30

40

50

図 1 は、本発明に係る水素製造装置の主要部たる改質反応器 1 の概略構造を示す。この改質反応器 1 は、気化状態とされた炭化水素を含む混合原料から、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を組み合わせたオートサーマル改質反応により、水素を含有する改質ガスを生じさせる。改質反応器 1 は、管体 2 と、改質反応部 3 とを備えている。

【 0 0 2 0 】

管体 2 は、閉端管状構造を有し、その上端には原料導入口 2 1 が設けられ、下端には改質ガス導出口 2 2 が設けられている。これにより、管体 2 の内部においては、原料導入口 2 1 から改質ガス導出口 2 2 に至るまでのガスが流れる流路が形成されている。管体 2 は、例えばステンレスで作製されている。

【 0 0 2 1 】

改質反応部 3 は、管体 2 内部のガス流路において改質触媒が充填される部位であり、管体 2 と、管体 2 の内側において高さ方向に離間して設けられた一对の仕切部材 4 とによって規定されている。充填される改質触媒は、実質的に CuO 単独からなる粒状触媒であり、例えばアルミナ担体に担持されている。仕切部材 4 は、気化状態とされた混合原料や改質ガスを通させつつ改質触媒を封じ込めることができ、例えばパンチングプレートにて構成される。

【 0 0 2 2 】

上記構成の改質反応器 1 においては、当該改質反応器 1 を含む水素製造装置の稼働により、原料ガス導入口 2 1 から管体 2 内に混合原料が導入される。混合原料は、炭化水素と酸素と水とを含み、例えば図示しない気化器において予め加熱されて気化状態とされている。この気化器では、後の改質反応器 1 での改質反応において必要とされる所望の反応温度（例えば 200 ~ 260 ）まで加熱される。上記炭化水素としては、例えばメタノール、エタノール、ジメチルエーテル、メタン、プロパン、ブタンが挙げられる。以下においては、炭化水素としてメタノールを用いる場合について説明する。混合原料に含まれる酸素源としては、空気や酸素富化ガス（空気よりも酸素濃度が高められている）が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

原料ガス導入口 2 1 を介して改質反応器 1 に供給された気化状態の混合原料は、管体 2 内の改質反応部 3 を通過して改質ガス導出口 2 2 に導かれる。改質反応部 3 は、例えば管体 2 の外周を取り巻くように設けられたヒーター（図示せず）によって、部分酸化改質反応を開始させるのに必要な温度（例えば 220 以上）に加熱されている。改質反応部 3 においては、改質触媒（CuO 単独触媒）の作用により、発熱反応であるメタノールの部分酸化改質反応および吸熱反応であるメタノールの水蒸気改質反応が併発し、混合原料から水素を含む改質ガスが発生する。

【 0 0 2 4 】

具体的には、改質反応部 3 における上流側では、主としてメタノールの部分酸化改質反応が進行する。即ち、CuO 触媒の酸化作用により、上記の式（1）で表される発熱反応が起こる。部分酸化改質反応は相対的に反応速度が速いため、改質反応部 3 の上流側では、当該反応によって急激な温度上昇を招き、過度な高温領域が生じる。

【 0 0 2 5 】

一方、改質反応部 3 における下流側では、主としてメタノールの水蒸気改質反応が進行する。即ち、CuO 触媒の作用により、上記の式（2）で表される吸熱反応が起こる。より詳細には、式（2）の反応は、下記の式（3）に表される反応と式（4）に表される反応（CO シフト反応）の 2 段階の反応を経ている。

【 化 3 】



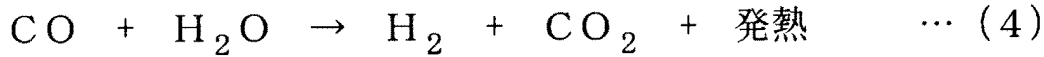
10

20

30

40

【化 4】



【 0 0 2 6 】

本実施形態では、改質反応部 3 に導入するメタノール、酸素および水の混合比率等を適度に調節することにより、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を制御し、改質反応部 3 内の温度を所定の範囲内に維持することができる。即ち、改質反応部 3 においては、オートサーマル改質反応が進行する。

【 0 0 2 7 】

メタノールのオートサーマル改質反応において、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応の比率は、部分酸化改質反応におけるメタノール消費量 1 mol あたりの発熱量と水蒸気改質反応におけるメタノール消費量 1 mol あたりの吸熱量とを用いて熱収支が一致するように算出すると、部分酸化改質反応の比率が約 20% となり、水蒸気改質反応の比率が約 80% となる。これは、部分酸化改質反応による発熱量がすべて水蒸気改質反応における吸熱に費やされると仮定した理論上の比率である。しかしながら、実際には、改質反応器 1 に導入される気化状態の混合原料の温度や改質反応器 1 から外部に放出される熱量についても熱計算の条件因子として絡む。このような状況において、吸熱反応である水蒸気改質反応を十分に進行させるためには、部分酸化改質反応による発熱量を理論値よりもやや多くする必要があり、酸素の混合比率を理論値よりも少し高くし、部分酸化改質反応の比率を 20 ~ 30% 程度、水蒸気改質反応の比率を 80 ~ 70% 程度に調整するのが好ましい。また、水蒸気改質反応に関しては、水とメタノールとの反応比率は、上記式 (2) より、理論上ではモル比にして 1 : 1 であるが、実際には、水蒸気が不足すると副生反応が生じやすくなる。したがって、理論値に比べて水蒸気過剰の条件とするのが好ましい。ただし、水蒸気の比率を高くしすぎると、消費エネルギーが過大になるため、混合原料中の水とメタノールの混合比率 (Steam By Methanol : S / M 比) は、1 . 5 ~ 2 . 0 (mol / mol) 程度にするのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

このようにして改質反応器 1 において生じた水素を含む改質ガスは、適当な手法により精製される。化学的な方法を用いる場合には、例えば、水素、二酸化炭素、一酸化炭素を主として含む改質ガスをアルカリ溶液で処理して二酸化炭素と一酸化炭素を除去する。また、混合原料の酸素源として空気を用いる場合には、窒素を効率よく除去する観点から、例えば、窒素を選択的に吸着する吸着剤が充填された複数の吸着塔を用いて行う P S A ガス分離法によって窒素を除去すれば、水素を濃縮することができる。

【 0 0 2 9 】

本実施形態のように、オートサーマル改質反応において、上記式 (1) で示される部分酸化改質反応は、系内の酸素が実質的に完全に消費されるまで進行する。部分酸化改質反応に引き続きあるいはこれと並行して、上記式 (2) で示される水蒸気改質反応が進行する。改質触媒として CuO 単独触媒を用いた場合、水蒸気改質反応の進行に適している反応温度 (例えば 250 以上) を確保して条件を整えれば、例えば、上記式 (3) で表される 1 段目でのメタノール反応率が 99% 以上に達し、上記式 (4) で表される 2 段目での CO シフト反応率も 95% 以上とすることができる。即ち、CuO 単独触媒は、水蒸気改質反応における 2 段階の反応の選択性に優れており、水蒸気改質反応における改質触媒としても、従来の Cu / ZnO 触媒に比肩する触媒性能を有すると考えられる。また、本実施形態における改質触媒は、アルミナ等に CuO 単独を担持させた単元触媒であるので、調製方法も比較的容易であり、原料価格面においても有利である。

【 0 0 3 0 】

加えて、本実施形態における改質触媒 (CuO 単独触媒) は、金属銅 (Cu) の酸化物の状態で使用するので、Cu よりも物性的に安定している。このため、CuO 単独触媒は、Cu / ZnO 触媒に比べてシントリングが起りにくく、高温下での耐久性も併せ持つ

10

20

30

40

50

ている。このように、本実施形態の改質触媒（CuO単独触媒）は、高温領域が生じやすい部分酸化改質反応、および吸熱反応である水蒸気改質反応の両方について、長時間に亘って触媒性能を適切に発揮し得る。また、従来のCu/ZnO触媒のように、微粉末のアルミナ等を分散剤としてペレット状に成型されたものに比べて、熱履歴による粉化が起こりにくい点からも高寿命化が期待できる。即ち、改質触媒としてCuO単独触媒を用いて行う本実施形態の水素の製造によると、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を組み合わせたオートサーマル改質反応を長時間に亘って適切に進行させることができ、水素の生成効率を高めることができる。

【 0 0 3 1 】

また、本実施形態によれば、オートサーマル改質反応において長時間の触媒寿命が期待できることにより、生成した改質ガスをP S Aガス分離法によって水素分離する場合においても、P S Aガス分離装置の安定した長期連続運転が可能であり、好適である。

【 0 0 3 2 】

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明の範囲は上記した実施形態に限定されるものではない。本発明に係る改質反応器、および本発明に係る水素の製造方法の具体的な構成は、発明の思想から逸脱しない範囲で種々に変更が可能である。

【 0 0 3 3 】

本発明で使用する改質触媒（CuO単独触媒）は、アルミナ担体に担持されていない態様としてもよく、また、アルミナ以外の担体（例えば、シリカ、ゼオライト、または活性炭）に担持されたものであってもよい。

【 0 0 3 4 】

次に、本発明の有用性を実施例および比較例により説明する。

【 実施例 1 】

【 0 0 3 5 】

本実施例では、以下に特定する仕様の改質反応器1（図1）を用いて、メタノール、空気、および水によって構成された混合原料から水素を含む改質ガスを製造した。

【 0 0 3 6 】

改質反応器1の管体2は、ステンレス管（内径：23mm，全長：400mm）により構成した。改質反応部3には、改質触媒としてCuO単独をアルミナによって担持した粒状触媒（粒径：1.2～2.5mm）を充填高さ200mmで充填した。ここで、改質反応部3は、その上端が上記ステンレス管の上端から110mm下がった位置となるように配された。また、ステンレス管の外周を取り囲む電気ヒーター（保持温度250℃）を配置した。

【 0 0 3 7 】

改質反応器1に供給される混合原料の供給量は、メタノールが4.96mol/h、水が7.44mol/h（S/M比=1.5）、空気が76.71dm³N/h（純酸素換算で0.72mol/h）の流量であった。当該混合原料は、気化器において加熱されて気化状態とされたうえで改質反応器1に供給された。改質反応器1への導入時の混合原料の温度は、260℃であった。改質反応器1内の圧力は、800kPa（ゲージ圧）に維持された。

【 0 0 3 8 】

本実施例においては、定常稼働時（改質反応器1への混合原料の導入を開始してから約5時間経過後）における改質反応部3の温度分布を調査した。温度分布の調査は、改質反応部3に設定された複数の測定ポイントの温度を測定することにより行った。測定ポイントは、改質反応部3におけるガスの流れ方向に沿った中心軸に沿う複数のポイントに設定され、改質反応部3には、上記中心軸に沿って移動可能な温度計を配置した。そして、当該温度計の測定部の位置を上記中心軸上の複数の測定ポイントへ順次ずらし、当該測定ポイントごとの温度を測定した。その測定結果を図2に表す。同図の横軸は、測定ポイントを示し、改質反応部3の上流側端部（上端）を基点とするガスの流れ方向への変位量として表す。同図の縦軸は、当該測定ポイントにおける測定温度を表す。

【 0 0 3 9 】

改質反応器 1 から導出された改質ガスについては、熱交換器を用いて常温まで冷却し、凝縮した液成分を気液分離器によって分離除去したうえで、ガスクロマトフィー装置を用いて組成分析を行った。当該改質ガスの分析は、上記した定常稼動時において得られた改質ガスについて実施した。改質ガスの組成は、主成分である水素が約 63% であり、その他に、二酸化炭素、窒素、一酸化炭素、アルゴンも確認されたが、メタンやジメチルエーテルなどの副生成物は確認されなかった。他方、投入されたメタノール量に対する全体での反応率（全メタノール反応率）は 99.5% に達しており、投入されたメタノールはほぼ全て反応によって消費されたと考えられた。COシフト反応率も 96.8% と良好な結果が得られた。

10

【 比較例 1 】

【 0 0 4 0 】

本比較例では、実施例 1 と同様な改質反応器 1 を使用し、実施例 1 と同様な原料供給状態で、混合原料から水素を含む改質ガスを製造した。ただし、改質反応部 3 に充填する改質触媒としては、実施例 1 で用いた改質触媒に代えて、Cu/ZnO 触媒を用いた。当該改質触媒は、Cu/ZnO に分散剤としてアルミナを添加した微粉末を、加圧成形した後、焼成したものである。また、本比較例においても、実施例 1 と同様な方法で改質反応部 3 の温度分布を測定した。その測定結果を図 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

本比較例においても実施例 1 と同様な方法で、上記した定常稼動時において改質反応器 1 から導出された凝縮液および改質ガスの成分を分析した結果、全メタノール反応率は 98.8% であり、COシフト反応率は 96.1% であった。また、改質ガスの組成については、主成分である水素が約 62% であり、その他に、二酸化炭素、窒素、一酸化炭素、アルゴンも確認されたが、メタンやジメチルエーテルなどの副生成物は確認されなかった。

20

【 0 0 4 2 】

これら実施例 1 および比較例 1 の結果により、CuO 単独触媒は、オートサーマル改質法における改質触媒として、Cu/ZnO 触媒と同様に、改質反応部内の温度制御が可能であり、Cu/ZnO 触媒と比肩する優れた触媒性能を有することが確認できた。

【 0 0 4 3 】

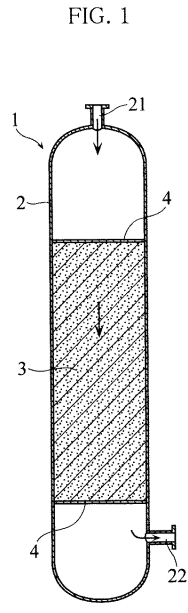
〔 改質触媒の耐久性比較 〕

上記した実施例および比較例において使用した改質触媒（CuO 単独触媒と Cu/ZnO 触媒）を用いて、実施例 1 および比較例 1 と同一の条件で触媒性能の耐久試験を実施した。その結果を図 3 に表す。図 3 においては、横軸は運転時間（改質反応器 1 から改質ガスが安定的に排出され始めた時点からの経過時間）を表し、縦軸は当該運転時間が経過した時点における全メタノール反応率を表す。本発明に係る CuO 単独触媒の場合には、700 時間経過時点においても全メタノール反応率は約 99% と高い値を維持していた。これに対し、Cu/ZnO 触媒の場合には、全メタノール反応率は、運転開始初期には約 99% と高い値を示している一方、時間経過にともなって徐々に低下する傾向を示し、700 時間経過時点では、80% 程度まで低下している。いずれの触媒を用いた場合にも、改質反応部 3 における高温領域のピーク温度は約 400 程度に達していたが、Cu/ZnO 触媒は、シンタリングによる触媒活性の低下に起因して、全メタノール反応率が低下したものと考えられる。

30

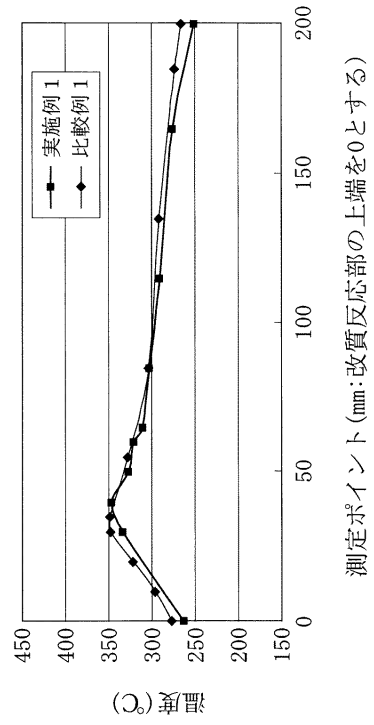
40

【 図 1 】



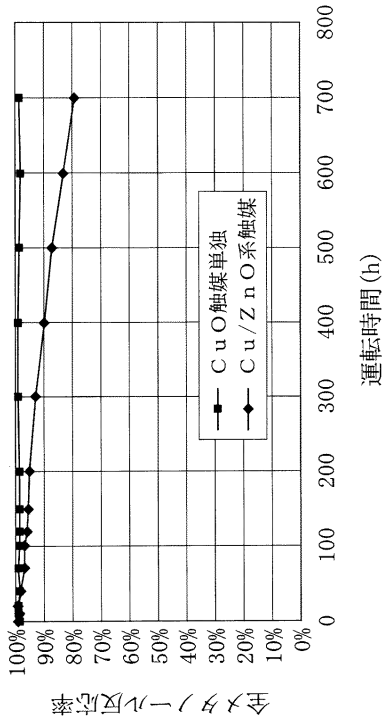
【 図 2 】

FIG. 2



【 図 3 】

FIG. 3



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/053235
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B3/40(2006.01)i, B01J23/72(2006.01)i 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) C01B3/40, B01J23/72 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-096161 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0012], [0031] to [0035]; examples & US 6605559 B1 & DE 10048160 A	1-4, 6-8 5
X	JP 58-193736 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 November, 1983 (11.11.83), Comparative example 1 (Family: none)	1-4
Y	JP 2005-342543 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 15 December, 2005 (15.12.05), Claims; Par. Nos. [0019] to [0022] & WO 2004/103555 A1 & KR 10-2006-0009366 A & CN 1791462 A	5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 19 May, 2009 (19.05.09)		Date of mailing of the international search report 02 June, 2009 (02.06.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/053235

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-027434 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 30 January, 1992 (30.01.92), Claim 1; page 1, left column, lines 12 to 16; page 2, lower left column, line 7 to lower right column, line 18; example 1 (Family: none)	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 3 2 3 5	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B3/40(2006.01)i, B01J23/72(2006.01)i			
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.Cl. C01B3/40, B01J23/72			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009年			
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)			
C. 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 請求項の番号	
X	JP 2001-096161 A (ダイハツ工業株式会社)	1-4, 6-8	
Y	2001.04.10, 【請求項1】 - 【請求項5】, 【0012】, 【0031】 - 【0035】, 【実施例】 & US 6605559 B1 & DE 10048160 A	5	
X	JP 58-193736 A (三菱重工業株式会社) 1983.11.11, 比較例1 (ファミリーなし)	1-4	
<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。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 19.05.2009		国際調査報告の発送日 02.06.2009	
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		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 哲	4G 3947
		電話番号 03-3581-1101	内線 3416

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 9 / 0 5 3 2 3 5

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 請求項の番号
Y	JP 2005-342543 A (出光興産株式会社) 2005. 12. 15, 【特許請求の範囲】, 【0019】 - 【0022】 & WO 2004/103555 A1 & KR 10-2006-0009366 A & CN 1791462 A	5
A	JP 4-027434 A (三菱重工業株式会社) 1992. 01. 30, 特許請求の範囲1, 第1頁左欄第12-16行, 第2頁左下欄第7行-右下欄第18行, 実施例1 (ファミリーなし)	1-8

フロントページの続き

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

(72)発明者 畑 啓之

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内

Fターム(参考) 4G140 EA01 EA02 EA03 EA06 EA07 EB16 EB18 EB32 EB46 EC01

EC08

4G169 AA03 BA01A BA02A BA07A BB04A BB04B CC17 CC26 DA05 EA02Y

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。