

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年12月12日(12.12.2013)

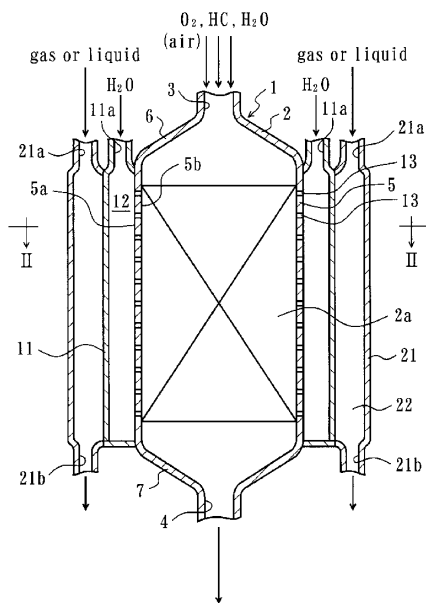


(10) 国際公開番号
WO 2013/183186 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 3/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/082652
- (22) 国際出願日: 2012年12月17日(17.12.2012)
- (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 2012-130647 2012年6月8日(08.06.2012) JP
- (71) 出願人: 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6番地の1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 桑名 晃裕 (KUWANA Akihiro); 〒6750145 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 Hyogo (JP). 坂本 純一 (SAKAMOTO Jun-ichi); 〒6750145 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 Hyogo (JP). 畑 啓之 (HATA Hiroyuki); 〒6750145 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 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 根本 進 (NEMOTO Susumu); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町3丁目1番25号クレー
- ル大手前ソリスト401号根本国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR PRODUCING HYDROGEN

(54) 発明の名称: 水素の生成方法および生成装置



(57) Abstract: To improve heat resistance of a reactor which is used in an autothermal reforming process wherein a hydrocarbon is reacted with water and oxygen. A reactor (2) comprises: a gas feed port (3) for introducing a gas that contains a hydrocarbon and oxygen; and a peripheral wall (5) that forms a reaction region (2a) for the hydrocarbon and oxygen in the downstream of the gas feed port (3). Water vapor for cooling the peripheral wall (5), which is heated by the reaction heat between the hydrocarbon and oxygen in an autothermal reforming process, is introduced into the reaction region (2a) from the outside of the peripheral wall (5) through a water vapor channel (2a) that penetrates through the inner and outer peripheral surfaces (5b, 5a) of the peripheral wall (5). The water vapor that has cooled the peripheral wall (5) is used as at least some of the water vapor to be reacted with the hydrocarbon in the autothermal reforming process.

(57) 要約: 炭化水素を水および酸素と反応させるオートサーマル改質工程に用いられる反応器の耐熱性を向上させる。反応器2は、炭化水素および酸素を含むガスを導入するためのガス導入口3と、ガス導入口3の下流において炭化水素と酸素との反応領域2aを形成する周壁5とを有する。オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される周壁5を冷却するための水蒸気を、周壁5の内外周面5b、5aを貫通する水蒸気通路を介して、周壁5の外部から反応領域2aに導入する。オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として、周壁5を冷却した水蒸気を用いる。

WO 2013/183186

1

PCT/JP2012/082652

明 細 書

発明の名称 : 水素の生成方法および生成装置

技術分野

[0001] 本発明は、炭化水素を酸素および水蒸気と反応させるオートサーマル改質によって水素を生成する方法と、この方法を実施するのに適した水素の生成装置に関する。

背景技術

[0002] 水素はクリーンなエネルギーと言われ、水素自動車や燃料電池の燃料として期待されている。さらに、水素は工業的には還元剤として用いられるなど、広い用途を有する。従来、部分酸化反応と水蒸気改質反応を組み合わせたオートサーマル改質により水素を生成する方法が知られている。

[0003] メタノールは酸素を含むことから、比較的低い温度でオートサーマル改質工程を実行である（特許文献1参照）。しかし、酸素を含まないメタンのような炭化水素においては、オートサーマル改質工程は例えば700℃で進行されることが示されている（特許文献2参照）。また、用いる触媒を特定のものとする場合でも、炭化水素のオートサーマル改質を進める際の温度は550℃～650℃程度になることが示されている（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表WO2008/149900号公報

特許文献2：特開2002-121007号公報

特許文献3：特開2004-196646号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] オートサーマル改質工程を実行するための反応器としては、炭化水素と酸素を含むガスを導入するためのガス導入口と、このガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有するものが用いられて

WO 2013/183186

2

PCT/JP2012/082652

いる。そのような反応器の材質は、一般的に炭素鋼またはステンレス鋼とされている。

[0006] 一般的な炭素鋼は耐熱温度が400℃以下と言われ、また、一般的なステンレス鋼であるSUS304材でも耐熱温度は700℃以下と言われている。そのため、反応器の材質を一般的な炭素鋼やステンレス鋼として炭化水素のオートサーマル改質工程を実行した場合、炭化水素と酸素との反応である部分酸化反応の際に高熱に曝されることで反応器の寿命が短くなるという問題がある。また、反応器の材質としてクロム、ニッケルの含量が多いSUS310S等の耐熱性に優れたものを採用すると、反応器が高価になるという問題がある。

[0007] そこで、部分酸化反応に際して反応器を外部から冷却することが考えられる。しかし、炭化水素と酸素との反応領域では大きな熱エネルギーが発生する。そのため、反応器を外部から冷却しても、反応領域を形成する周壁の内周面は高熱に曝されるので、耐熱性を十分に向上できないという問題がある。

[0008] 本発明は、上記のような従来技術の問題を解決できる水素の生成方法と生成装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明による水素の生成方法は、炭化水素を酸素および水蒸気と反応器において触媒を用いて反応させるオートサーマル改質工程を有し、前記反応器は、炭化水素および酸素を含むガスを導入するためのガス導入口と、前記ガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有する。本発明方法は、前記オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される前記周壁を冷却するための水蒸気を、前記周壁の内周面を貫通する水蒸気通路を介して、前記周壁の外部から前記反応領域に導入し、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として、前記周壁を冷却した水蒸気を用いることを特徴とする。

本発明によれば、オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱

WO 2013/183186

3

PCT/JP2012/082652

により加熱される周壁を冷却するための水蒸気を、周壁の内外周面を貫通する水蒸気通路を介して反応領域に導くことができる。これにより、高熱に曝される周壁の内周面側を冷却できるので、反応器の耐熱性を向上できる。さらに、炭化水素と酸素との部分酸化反応での反応熱を、周壁を冷却した水蒸気と炭化水素との水蒸気改質反応により吸収できる。

[0010] 本発明方法においては、前記水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気を、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気として、炭化水素および酸素と共に前記ガス導入口を介して前記反応領域に導入するのが好ましい。

部分酸化反応により生成されるガス温度が高過ぎると触媒活性が低下する。よって、周壁を冷却するために水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気を、ガス導入口から炭化水素および酸素と共に反応領域に導入することで、部分酸化反応により生成されるガス温度が高くなり過ぎるのを防止しつつ、その水蒸気を水蒸気改質反応に供することができる。

[0011] 本発明による水素の生成装置は、炭化水素を酸素および水蒸気と触媒を用いて反応させるオートサーマル改質工程を実行するための反応器を備え、前記反応器は、炭化水素および酸素を含むガスを導入するためのガス導入口と、前記ガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有する。本発明装置は、前記周壁の内外周面を貫通する水蒸気通路を備え、前記オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される前記周壁の冷却用蒸気の供給源が、前記水蒸気通路に接続され、前記周壁を冷却した水蒸気が、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として用いられるように、前記水蒸気通路を介して前記周壁の外部から前記反応領域に導入されることを特徴とする。

本発明装置によれば本発明方法を実施できる。

[0012] 本発明装置において、前記周壁の外周面を覆う空間形成部を備え、前記周壁の外周面に沿った環状領域において、前記周壁の外周面に対向する空間が前記空間形成部により形成され、前記空間と前記反応領域との間において、

WO 2013/183186

4

PCT/JP2012/082652

前記周壁に周方向の間隔をおいて複数の貫通孔が形成され、前記貫通孔により前記水蒸気通路が構成され、前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記空間を介して前記水蒸気通路に接続されるのが好ましい。これにより、周壁の冷却用水蒸気を確実に周壁の内周面側に導くことができる。また、周壁を冷却した水蒸気を反応領域の中心に向かい流動させ、反応領域の温度を中心から周壁の内周面に向かうに従い低くし、周壁を効果的に冷却できる。

さらに、前記周壁の一端から前記ガス導入口に向かい延びるカバーが設けられ、前記カバーにおける前記周壁の一端に沿った環状部位に、前記周壁の内周面よりも内方に向かい延びる凹部が形成され、前記凹部と前記反応領域との間において、前記カバーに周方向の間隔をおいて複数の貫通孔が形成され、前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記凹部を介して前記カバーに形成された前記貫通孔に接続されるのが好ましい。これによっても、周壁の冷却用水蒸気を周壁の内周面側に導くことができる。

また、前記空間形成部を囲む流路が設けられ、前記流路に、前記空間に導入される水蒸気の冷却用流体が導入されるのが好ましい。これにより、周壁の冷却用水蒸気を冷却用流体により冷却できる。

発明の効果

- [0013] 本発明の水素の生成方法および生成装置によれば、炭化水素を水および酸素と反応させるオートサーマル改質工程に用いられる反応器の耐熱性を向上し、反応器の材質として高価なものを用いる必要性をなくし、反応器の寿命を延長してコスト低減を図ることができる。

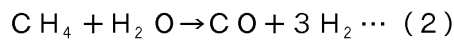
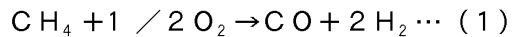
図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明の第1実施形態に係る水素の生成装置の構成説明用縦断面図
[図2]図1のII-II線断面図
[図3]本発明の第1実施形態に係る水素の生成装置の構成説明用部分縦断面図
[図4]本発明の第2実施形態に係る水素の生成装置の構成説明用縦断面図
[図5]図4のV-V線断面図
[図6]本発明の第2実施形態に係る水素の生成装置の構成説明用部分縦断面図

発明を実施するための形態

- [0015] 図1～図3に示す第1実施形態に係る水素の生成装置1は、炭化水素を酸素および水蒸気と反応させるオートサーマル改質工程を実行するための反応器2を備える。本実施形態の反応器2は、上端がガス導入口3とされ、下端がガス流出口4とされ、ガス導入口3とガス流出口4との間に上下方向軸心の円筒状周壁5を有する。
- [0016] 周壁5の一端からガス導入口3に向かい延びる上部カバー6が設けられ、上部カバー6にガス導入口3が形成されている。上部カバー6の内径は、ガス導入口3から導入されたガスの流れが拡散するように、ガスの流れの下流に向かうに従い大きくされている。周壁5の他端からガス流出口4に向かい延びる下部カバー7が設けられ、下部カバー7にガス流出口4が形成されている。下部カバー7の内径は、ガス流出口4から流出するガスの流れが絞られるように、ガスの流れの下流に向かうに従い小さくされている。
- [0017] ガス導入口3は、炭化水素および酸素を含むガスと水蒸気を反応器2に導入するために用いられる。炭化水素として、例えばメタンを主成分とする天然ガスやLPG、蒸気状態のガソリン、ナフサ、灯油などが反応領域2aに導入される。酸素は、例えば酸素ガスとして、あるいは空気や酸素富化ガスに含まれる状態で反応領域2aに導入される。炭化水素、酸素、水蒸気はそれぞれ図外供給源から供給され、混合された後にガス導入口3に導かれてもよいし、混合されることなくガス導入口3に導かれてもよい。
- [0018] 周壁5は、ガス導入口3の下流において炭化水素と酸素との反応領域2aを形成する。本実施形態の反応領域2aにおいては、炭化水素と水蒸気との反応および一酸化炭素と水蒸気との反応も行われる。すなわち、オートサーマル改質工程は部分酸化反応と水蒸気改質反応の組み合わせであり、例えば炭化水素がメタンである場合、以下の式(1)で示される部分酸化反応と式(2)で示される水蒸気改質反応により水素が生成される。さらに、式(3)で示されるシフト反応がオートサーマル改質工程に含まれる場合がある。発熱反応である部分酸化反応により発生する熱により反応領域2aの温度が

一定以上に保持され、その熱が式(2)の吸熱反応である水蒸気改質反応により吸収される。また、シフト反応によっても水素を生成する場合、シフト反応による発生熱も水蒸気改質反応により吸収される。



[0019] 反応領域2 aに、オートサーマル改質工程における反応を促進する触媒が充填される。触媒の種類はオートサーマル改質に適するものであれば特に限定されない。一般的に、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウムなどの貴金属触媒を使用でき、特に、ロジウムが好適である。これらの触媒は、一般的に高温でも利用可能であるとされるが、ある温度レベルを超えるとシンタリングを起こすので触媒活性低下の原因になる。そのため、部分酸化反応の最高到達温度は、シンタリングを起こす温度レベル以下に抑えるのが好ましい。部分酸化反応の最高到達温度がシンタリングを起こすレベルよりも高くなることが予想される場合、本実施形態のように炭化水素および酸素と同時に水蒸気もガス導入口3から反応領域2 aに導入するのが好ましい。例えば、シンタリングを起こす温度レベルは、白金触媒では約700℃、パラジウム触媒で約600℃、ロジウム触媒で約800℃といわれている。

[0020] 例えば、部分酸化反応に供されるメタン量と水蒸気改質反応に供されるメタン量を等しくし、メタン、酸素、水蒸気を、モル比2.0 : 0.5 : 3.0として式(1)~(3)に従い完全に反応させる場合を考える。この場合、式(1)の部分酸化反応のみが、式(2)の水蒸気改質反応を進行させるのに必要な600℃の温度下で開始されたとすると、部分酸化反応の終了時に生成される反応ガスの温度は820℃となる。そこで触媒活性が低下するのを防止するため、本実施形態のように炭化水素および酸素と同時に水蒸気もガス導入口3から反応領域2 aに導入し、部分酸化反応を水蒸気の存在下で行い、部分酸化反応により生成されるガスの温度が高くなり過ぎるのを防止するのが好ましい。

WO 2013/183186

7

PCT/JP2012/082652

- [0021] オートサーマル改質工程において生成された水素を含むガスは、ガス流出口4から流出される。ガス流出口4から流出されるガスから水素を分離するため、ガス流出口4に圧カスイング吸着装置等のガス分離装置を接続すればよい。
- [0022] 周壁5の外周面5aは、筒状部材により構成される空間形成部11により間隔をおいて覆われている。空間形成部11の上下端は内方に向かい延伸し、延伸端それぞれは上部カバー6と下部カバー7に溶接等により固着されている。これにより、周壁5の外周面5aに沿う環状領域において、周壁の外周面5aに対向する空間12が空間形成部11により形成されている。空間形成部11の上部に、空間12に冷却用水蒸気を導入するための複数の水蒸気導入口11aが設けられ、一方、空間12の下部は閉鎖されている。なお、空間12内から凝縮水を排出するためのドレン配管を設けてもよい。
- [0023] 空間12と反応領域2aとの間において、周壁5に複数の貫通孔13が形成されている。本実施形態の貫通孔13は、周方向および軸方向の間隔をおいて形成されている。なお、貫通孔13は少なくとも周方向の間隔をおいて形成されていけばよい。貫通孔13の径は、反応領域2aに充填される粒状触媒が周壁5の外部に脱落しないように、触媒の粒径よりも小さくされる。なお、開口13の径を触媒の粒径以上とし、触媒の脱落を防止する金属ネットにより周壁5を覆うようにしてもよい。貫通孔13の径、数、ピッチ、位置は、貫通孔13を通過する冷却用水蒸気が周壁5を冷却できるように実験により定めればよい。本実施形態の貫通孔13は、周壁5の略全域において分布するように形成されるが、部分酸化反応は反応領域2aの上流で主に進行することから、周壁5の上部領域においてのみ分布するように形成してもよい。
- [0024] 各貫通孔13により、周壁5の内外周面5b、5aを貫通する水蒸気通路が構成されている。水蒸気導入口11cに冷却用水蒸気の供給源（図示省略）が接続されることで、空間12に冷却用水蒸気が導入される。これにより、冷却用水蒸気の供給源が、空間12を介して貫通孔13により構成される

WO 2013/183186

8

PCT/JP2012/082652

水蒸気通路に接続される。その冷却用水蒸気により、オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される周壁 5 が冷却される。すなわち、図 3 において破線矢印 α で示すように、冷却用水蒸気は周壁 5 の外周面 5 a 側から内周面 5 b 側に水蒸気通路を介して導かれ、反応領域 2 a の中心に向かい流動する。これにより、高熱に曝される周壁 5 の内周面 5 b 側を冷却できる。冷却用水蒸気の温度は、本実施形態では 370℃とされるが、部分酸化反応による生成ガスよりも低く、反応器 2 の材質として一般的に用いられる炭素鋼やステンレス鋼等の耐熱温度に応じて定めればよく、周壁 5 を 500℃以下に冷却できる温度とされるのが好ましい。

[0025] 周壁 5 を冷却した水蒸気は、貫通孔 1 3 により構成される水蒸気通路を介して周壁 5 の外部から反応領域 2 a に導入されるので、オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の一部として用いられる。これにより、炭化水素と酸素との部分酸化反応での反応熱を、周壁 5 を冷却した水蒸気と炭化水素との水蒸気改質反応により吸収できる。

[0026] オートサーマル改質工程において効率的に水素を生成するためには、各反応に十分な温度を保った上で、系全体では発熱反応の発熱量と吸熱反応の吸熱量とがバランスするのが好ましい。そのような熱的なバランスをとる上では、部分酸化反応に供されるメタン量を水蒸気改質反応に供されるメタン量よりも多くし、例えば、メタン、酸素、水蒸気のマール比を 2.00 : 0.77 : 2.46 として式 (1) ~ (3) に従い完全反応させる。なお、水蒸気は完全反応させる場合よりも若干過剰にするのが好ましい。

[0027] 空間形成部 1 1 の外周面は、筒状部材により構成される流路形成部 2 1 により覆われている。流路形成部 2 1 の上下端は空間形成部 1 1 に向かい延伸し、延伸端それぞれが空間形成部 1 1 の外周面に溶接等により固着されている。これにより、空間形成部 1 1 の外周面に沿う環状領域において、空間形成部 1 1 を囲む流路 2 2 が流路形成部 2 1 により形成されている。流路形成部 2 1 の上部に、冷却用流体の図外供給源に接続される複数の流入口 2 1 a が形成されている。これにより、空間 1 2 に導入される冷却用水蒸気の冷却

用流体が、流路 2 2 に導入される。流路形成部 2 1 の下部に形成される複数の流出口 2 1 b から、流路 2 2 に導入された冷却用流体が流出する。流出口 2 1 b から流出する冷却用流体は、供給源に還流させてもよいし、廃棄してもよい。冷却用流体は、空間 1 2 内の水蒸気を冷却できるものであればよく、例えば、空間 1 2 内の水蒸気よりも低温の水蒸気、不活性ガス、水等の液体を用いることができ、370℃以下とするのが好ましい。ガス導入口 3 から酸素を含むガスとして空気を導入し、ガス流出口 4 に圧カスイング吸着装置等のガス分離装置を接続する場合、ガス分離装置により水素から分離される空気中の窒素を、冷却用流体として用いることができる。冷却用流体として液体を用い、流路 2 2 内で蒸発させることで、蒸発熱によっても空間 1 2 内の水蒸気を冷却できる。

[0028] 上記構成の水素の生成装置 1 を用い、反応器 2 において炭化水素を酸素および水蒸気と反応させるオートサーマル改質工程を実行すると、反応領域 2 a の上流部分すなわちガス導入口 3 に近い部分において、部分酸化反応が主に進行し、水蒸気改質反応とシフト反応が幾分かは進行する。この際、部分酸化反応の反応熱により加熱される周壁 5 を冷却するための水蒸気が、周壁 5 の内外周面 5 b、5 a を貫通する水蒸気通路を介し、周壁 5 の外部から反応領域 2 a に導入される。これにより、周壁 5 を冷却した水蒸気を、オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の一部として用いることができる。また、オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気として、周壁 5 を冷却するために水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気が、炭化水素および酸素と共にガス導入口 3 を介して反応領域 2 a に導入される。

[0029] 反応領域 2 a において、部分酸化反応により生成された高温の反応ガスとガス導入口 3 から導入された水蒸気は、貫通孔 1 3 から導入された水蒸気に取り囲まれた状態で、下流に向かい流れる。下流に向かう従い、部分酸化反応により生成されたガスが水蒸気と混合される。これにより、反応領域 2 a の下流部分においては、水蒸気改質反応とシフト反応が主に進行し、部分酸

WO 2013/183186

10

PCT/JP2012/082652

化反応が幾分かは進行する。水蒸気改質反応の進行により、反応領域 2 a における温度は下流に向かうに従い低下する。反応領域 2 a の上流部分での部分酸化反応後のガスの流れが下流部分で滞留する時間を確保するため、周壁 5 に邪魔板等を取り付け、上流部分での発生熱を下流部分での水蒸気改質反応により利用するのが好ましい。また、部分酸化反応により生成されたガスを、貫通孔 1 3 から導入された水蒸気とできるだけ均一に混合させるため、ガスの流れを乱流とする邪魔板等を周壁 5 に取り付けるのが好ましい。

[0030] 上記実施形態によれば、オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される周壁 5 を冷却するための水蒸気を、周壁 5 の外周面 5 a から内周面 5 b 側に水蒸気通路を介して導くことができる。これにより、高熱に曝される周壁 5 の内周面 5 b 側を冷却できるので、反応器 2 の耐熱性を向上できる。さらに、炭化水素と酸素との部分酸化反応での反応熱を、周壁 5 を冷却した水蒸気と炭化水素との水蒸気改質反応により吸収できる。よって、効率的に水素を生成できると共に、周壁 5 の材質として一般的な炭素鋼やステンレス鋼等を用いることができる。よって、炭化水素のオートサーマル改質を工業的に実行する上での懸案事項を、周壁 5 の温度を制御することで解決できる。また、水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気を、ガス導入口 3 から炭化水素および酸素と共に反応領域 2 a に導入することで、部分酸化反応により生成されるガス温度が高くなり過ぎて触媒活性が低下するのを防止しつつ、その水蒸気を水蒸気改質反応に供することができる。さらに、周壁 5 を冷却した水蒸気を反応領域 2 a の中心に向かい流動させ、反応領域 2 a の温度を中心から周壁 5 の内周面 5 b に向かうに従い低くし、周壁 5 を効果的に冷却できる。また、周壁 5 を冷却する水蒸気を、流路 2 2 を流れる流体により冷却できる。

[0031] 図 4 ～図 6 は第 2 実施形態に係る水素の生成装置 1' を示す。以下、第 1 実施形態との相違点を説明し、同一部分は同一符号で示して説明を省略する。

[0032] 第 2 実施形態においては、上部カバー 6 における周壁 5 の一端に沿った環

状部位に、周壁 5 の内周面 5 b よりも内方に向かい延びる凹部 3 0 が形成されている。凹部 3 0 と反応領域 2 a との間において、上部カバー 6 に複数の貫通孔 3 1 が周方向の間隔をおいて形成されている。凹部 3 0 は空間 1 2 に連なるものとされることで、水蒸気導入口 1 1 a を介して凹部 3 0 に冷却用水蒸気が導入される。これにより冷却用水蒸気の供給源が、凹部 3 0 を介して貫通孔 3 1 に接続される。その冷却用水蒸気により、オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される周壁 5 が冷却される。すなわち、図 6 において破線矢印 β で示すように、冷却用水蒸気は周壁 5 の一端側から内周面 5 b 側に貫通孔 3 1 を介して導かれ、周壁 5 の内周面 5 b に沿って流動する。これにより、高熱に曝される周壁 5 の内周面 5 b 側を冷却できる。他は第 1 実施形態と同様とされる。

実施例

[0033] 第 1 実施形態の生成装置 1 を用いて水素を生成した。反応器 2 の周壁 5 は、内径 1 0 . 4 mm、長さ 3 0 0 mm とした。反応領域 2 a に充填する触媒として、アルミナに担持したロジウム触媒 (0 . 5 % R h / A l ₂ O ₃、NEケムキャット製) を 1 4 g 用いた。

ガス導入口 3 から反応領域 2 a に、予めヒーターにて 6 0 0 °C に加熱したメタン、酸素、水蒸気を、モル比 2 . 0 0 : 0 . 7 7 : 2 . 0 0、流量 1 . 0 6 L / 分で導入した。

冷却用水蒸気として空間 1 2 に 3 7 0 °C の水蒸気を 8 8 m l / 分で導入し、反応領域 2 a に導入されるメタン、酸素、水蒸気のモル比を、2 . 0 0 : 0 . 7 7 : 2 . 4 6 よりも水蒸気が若干過剰になるものとした。

流路 2 2 に冷却用流体は導入しなかった。

ガス流出口 4 から流出するガスから残存水蒸気を除去し、ガスクロマトグラフィー (島津製作所 G C - T C D) で分析したところ、その組成は水素、一酸化炭素、二酸化炭素であり、モル比は 7 7 . 8 : 1 0 . 4 : 1 1 . 8 であり、生成ガス総流量は 2 . 2 5 L / 分であった。反応領域 2 a の入り口付近での周壁 5 の温度を測定したところ、5 0 0 °C 以下であった。

比較例

[0034] 空間 1 2 への冷却用水蒸気の導入を止め、ガス導入口 3 からメタン、酸素、水蒸気をモル比 2.00 : 0.77 : 2.46 よりも水蒸気が若干過剰になるものとして、流量 1.15 L / 分で導入した以外は、実施例と同様にして水素を生成した。

ガス流出口 4 から流出するガスから残存水蒸気を除去し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、その組成は水素、一酸化炭素、二酸化炭素であり、モル比は 77.7 : 10.5 : 11.8 であり、生成ガス総流量は 2.23 L / 分であった。生成ガスの組成、量は実施例と大差なかった。しかし、反応領域 2 a の入り口付近での周壁 5 の温度を測定したところ、最大 780 °C であった。

[0035] 本発明は上記実施形態に限定されない。

例えば、上記各実施形態の反応器 2 においては、単一の反応領域 2 a で部分酸化反応、水蒸気改質反応、およびシフト反応が実行されるものとしたが、反応器に部分酸化反応を主に実行するための反応領域、水蒸気改質反応を主に実行するための反応領域、およびシフト反応を主に実行するための反応領域を、個別の周壁を用いて独立して形成してもよい。この場合、部分酸化反応を主に実行するための反応領域を形成する周壁を冷却するために本発明が適用されればよい。また、反応領域毎に充填する触媒の種類を異なるものとしてもよい。例えば、シフト反応を、ルテニウム、パラジウム、ロジウムなどの貴金属系触媒を充填した独立の反応領域で主に実行する場合、反応速度が遅くならないよう 300 °C 以上で実行するため、反応領域を外部から加熱しなければならない場合がある。これに対し、アルミナに銅を担持した Cu / Al₂O₃ 触媒や、銅と酸化亜鉛を担持した Cu / ZnO / Al₂O₃ 触媒等の銅系触媒を充填した独立の反応領域でシフト反応を主に実行する場合、必要な反応温度は 260 ~ 300 °C であって貴金属系触媒を用いる場合よりも低くてよい。

[0036] また、耐熱性の高い触媒を用いるような場合、周壁 5 を冷却した水蒸気を

WO 2013/183186

13

PCT/JP2012/082652

オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の全部とし、ガス導入口3から導入しなくてもよい。要は、周壁5を冷却した水蒸気を、オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として用いればよい。

符号の説明

[0037] 1、1' …水素の生成装置、2…反応器、2 a…反応領域、3…ガス導入口、5…周壁、5 a…外周面、5 b…内周面、6…上部カバー、1 1…空間形成部材、1 2…空間、1 3…貫通孔、2 2…流路、3 0…凹部、3 1…貫通孔。

WO 2013/183186

14

PCT/JP2012/082652

請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素を酸素および水蒸気と反応器において触媒を用いて反応させるオートサーマル改質工程を有し、
- 前記反応器は、炭化水素および酸素を含むガスを導入するためのガス導入口と、前記ガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有する水素の生成方法において、
- 前記オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される前記周壁を冷却するための水蒸気を、前記周壁の内外周面を貫通する水蒸気通路を介して、前記周壁の外部から前記反応領域に導入し、
- 前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として、前記周壁を冷却した水蒸気を用いることを特徴とする水素の生成方法。
- [請求項2] 前記水蒸気通路を通過する水蒸気とは別の水蒸気を、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気として、炭化水素および酸素と共に前記ガス導入口を介して前記反応領域に導入する請求項1に記載の水素の生成方法。
- [請求項3] 炭化水素を酸素および水蒸気と触媒を用いて反応させるオートサーマル改質工程を実行するための反応器を備え、
- 前記反応器は、炭化水素および酸素を含むガスを導入するためのガス導入口と、前記ガス導入口の下流において炭化水素と酸素との反応領域を形成する周壁とを有する水素の生成装置において、
- 前記周壁の内外周面を貫通する水蒸気通路を備え、
- 前記オートサーマル改質工程での炭化水素と酸素との反応熱により加熱される前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記水蒸気通路に接続され、
- 前記周壁を冷却した水蒸気が、前記オートサーマル改質工程で炭化水素と反応させる水蒸気の少なくとも一部として用いられるように、

WO 2013/183186

15

PCT/JP2012/082652

前記水蒸気通路を介して前記周壁の外部から前記反応領域に導入されることを特徴とする水素の生成装置。

- [請求項4] 前記周壁の外周面を覆う空間形成部を備え、
前記周壁の外周面に沿った環状領域において、前記周壁の外周面に対向する空間が前記空間形成部により形成され、
前記空間と前記反応領域との間において、前記周壁に周方向の間隔をおいて複数の貫通孔が形成され、
前記貫通孔により前記水蒸気通路が構成され、
前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記空間を介して前記水蒸気通路に接続される請求項3に記載の水素の生成装置。

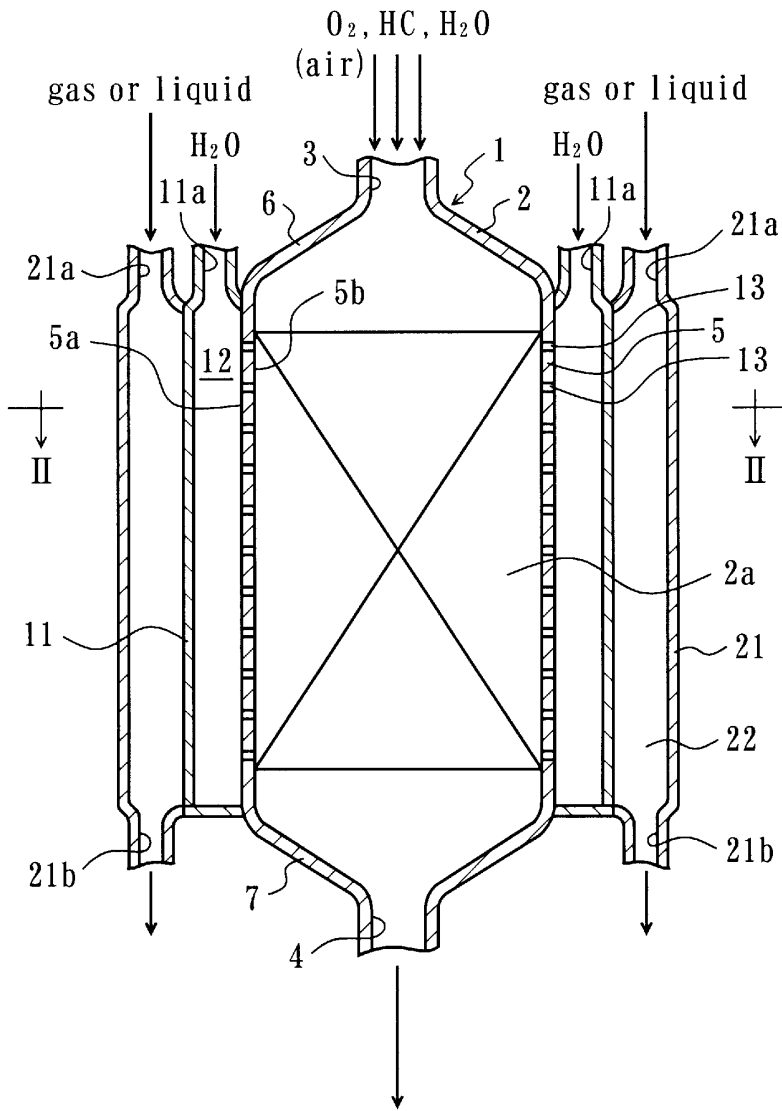
- [請求項5] 前記周壁の一端から前記ガス導入口に向かい延びるカバーが設けられ、
前記カバーにおける前記周壁の一端に沿った環状部位に、前記周壁の内周面よりも内方に向かい延びる凹部が形成され、
前記凹部と前記反応領域との間において、前記カバーに周方向の間隔をおいて複数の貫通孔が形成され、
前記周壁の冷却用水蒸気の供給源が、前記凹部を介して前記カバーに形成された前記貫通孔に接続される請求項4に記載の水素の生成装置。

- [請求項6] 前記空間形成部を囲む流路が設けられ、
前記流路に、前記空間に導入される水蒸気の冷却用流体が導入される請求項4または5に記載の水素の生成装置。

WO 2013/183186

PCT/JP2012/082652

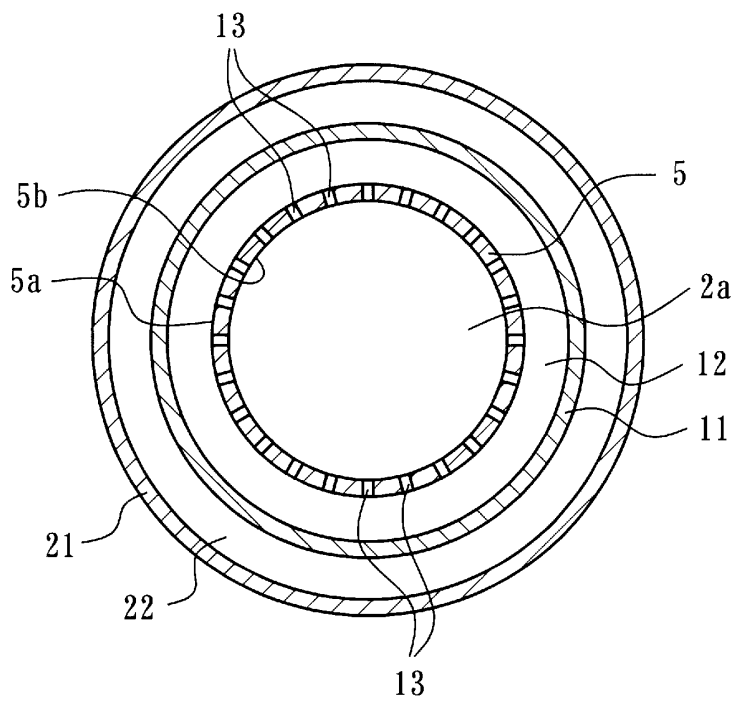
[圖1]



WO 2013/183186

PCT/JP2012/082652

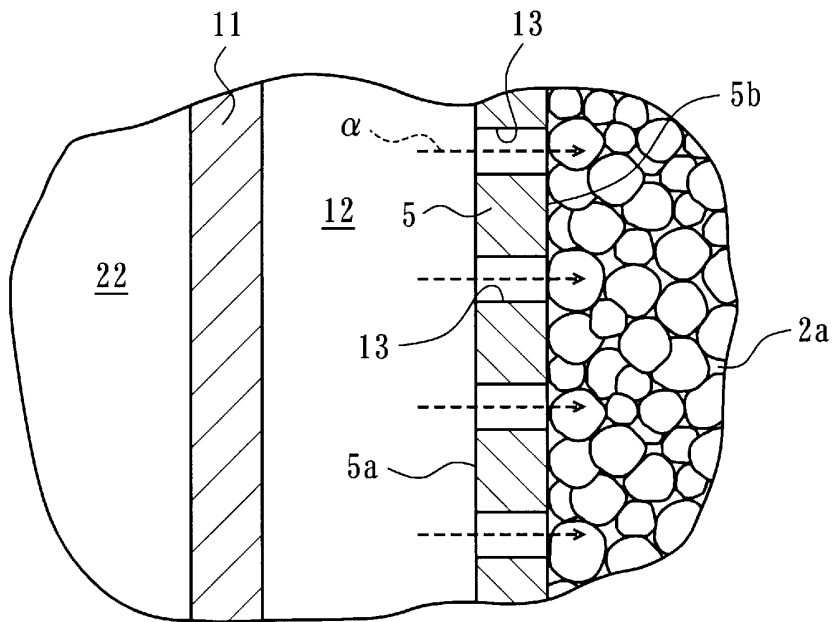
[圖2]



WO 2013/183186

PCT/JP2012/082652

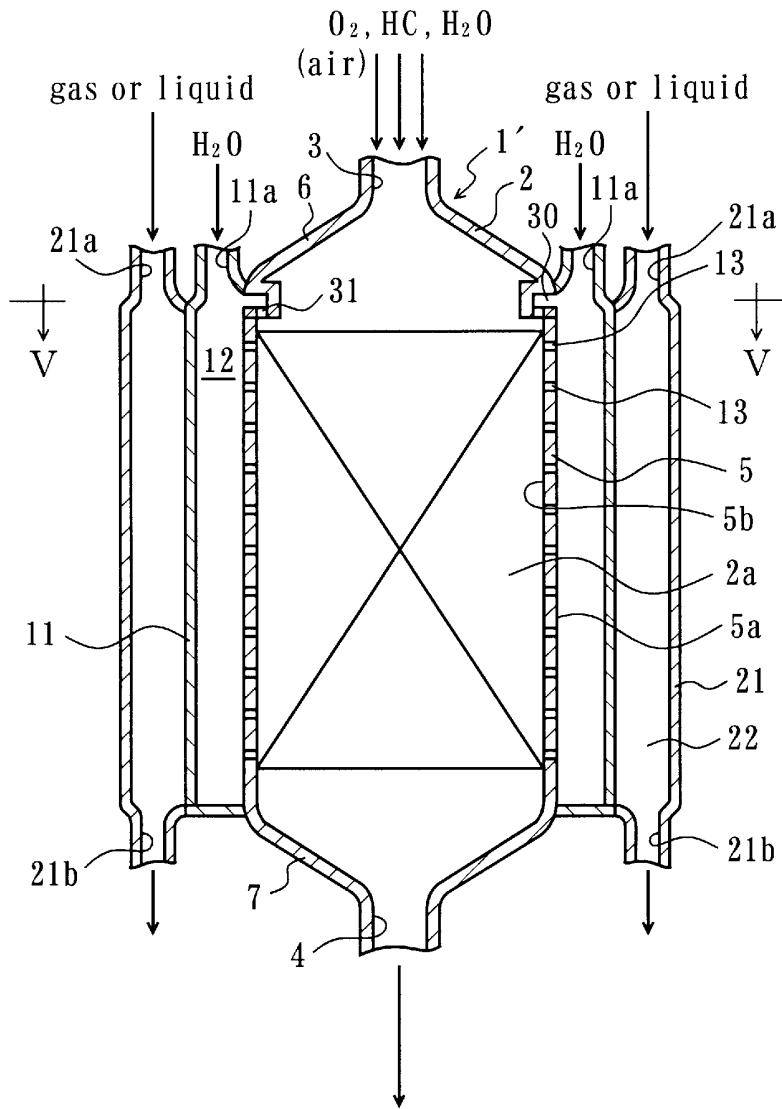
[圖3]



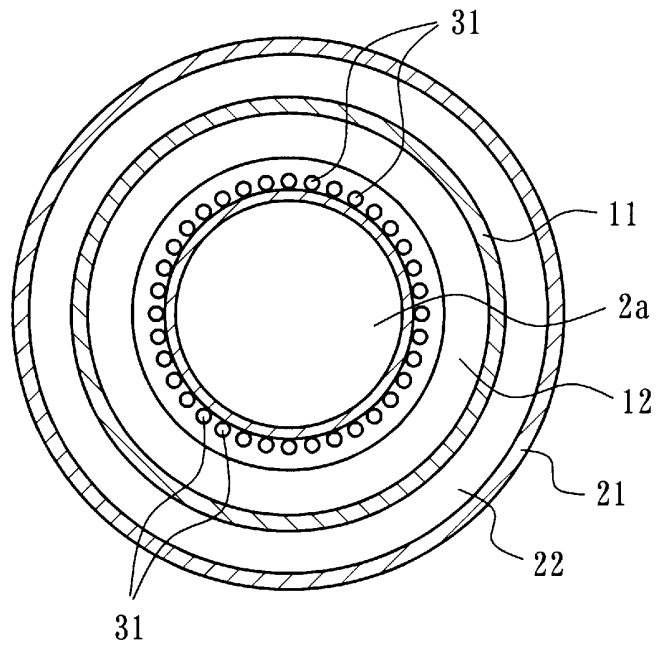
WO 2013/183186

PCT/JP2012/082652

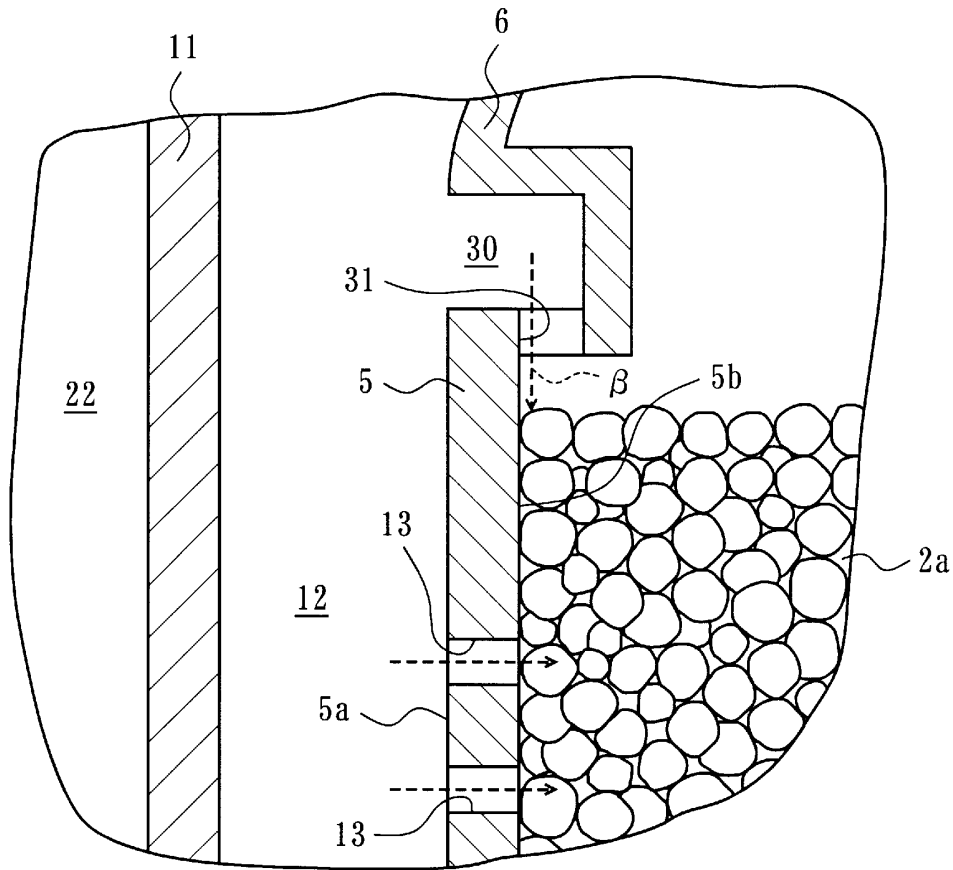
[圖4]



[図5]



[圖6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2012/082652
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B3/38 (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) C01B3/38		
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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
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 A	JP 2000-203802 A (Toyota Motor Corp.), 25 July 2000 (25.07.2000), claims; paragraphs [0027], [0042] to [0046]; fig. 12 & US 6413491 B1 & EP 1020401 A1	1-4 6 5
Y	JP 2003-123819 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 25 April 2003 (25.04.2003), claims; paragraphs [0014], [0030]; fig. 1 (Family: none)	6
A	JP 2001-139303 A (Hitachi, Ltd.), 22 May 2001 (22.05.2001), claims & AU 742742 B2 & CN 1298926 A	1-6
<input 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 "I" 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 13 February, 2013 (13.02.13)		Date of mailing of the international search report 26 February, 2013 (26.02.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/082652

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 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 No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

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

The invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1, and does not have a special technical feature.

Consequently, the inventions of claims 1-6 do not comply with the requirement of unity of invention.

Meanwhile, the inventions of claims 1-4 are relevant to a main invention group.

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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 and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 8 2 6 5 2									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B3/38(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. C01B3/38											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2013年										
日本国実用新案登録公報	1996-2013年										
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 Y A	JP 2000-203802 A (トヨタ自動車株式会社) 2000.07.25, 特許請求の範囲、【0027】、【0042】-【0046】、図12 & US 6413491 B1 & EP 1020401 A1	1-4 6 5									
Y	JP 2003-123819 A (バブコック日立株式会社) 2003.04.25, 特許請求の範囲、【0014】、【0030】、図1 (ファミリーなし)	6									
A	JP 2001-139303 A (株式会社日立製作所) 2001.05.22, 特許請求の範囲 & AU 742742 B2 & CN 1298926 A	1-6									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ 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 「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 13.02.2013		国際調査報告の発送日 26.02.2013									
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) 小野 久子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4035								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 8 2 6 5 2

第II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2の続き)

法第8条第3項 (PCT17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. 請求項 _____ 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. 請求項 _____ 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. 請求項 _____ 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III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3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に係る発明は文献1に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。したがって、請求項1-6に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。なお、請求項1-4に係る発明が主発明である。

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項について作成した。
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項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項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項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立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あったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。