

(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
C 0 1 B 3/36 (2006.01)	C 0 1 B 3/36	4 G 1 6 9
B 0 1 J 23/72 (2006.01)	B 0 1 J 23/72	M

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2009-517887(P2009-517887)	(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/JP2008/060294	(74)代理人 100086380 弁理士 吉田 稔
(22)国際出願日 平成20年6月4日(2008.6.4)	(74)代理人 100103078 弁理士 田中 達也
(31)優先権主張番号 特願2007-151641(P2007-151641)	(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19年6月7日(2007.6.7)	(72)発明者 畑 啓之 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)	

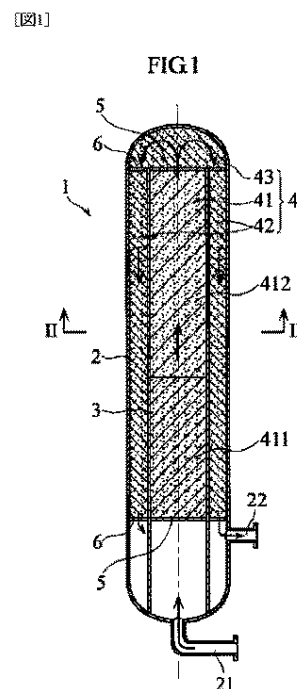
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素の製造方法および改質反応器

(57) 【要約】

水素製造方法は、気化状態の炭化水素系原料と酸素と水とを含む混合原料から、水素を含有する改質ガスを生じさせるための改質反応器(1)の内部において、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を併発させるオートサーマル改質反応により行われる。改質反応器(1)は、所定のガス流路を有し、主として発熱反応である部分酸化改質反応を起こすための第1触媒を含む第1領域(41)と、所定のガス流路を有し、主として吸熱反応である水蒸気改質反応を起こすための第2触媒を含む第2領域(42)とを備える。第1領域(41)と第2領域(42)とは、熱伝導性の内管(3)を挟んで隣接して配置されており、上記第1触媒は、上記第1領域(41)における中間位から下流側に充填されている。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気化状態の炭化水素系原料と酸素と水とを含む混合原料から、水素を含有する改質ガスを生じさせるための改質反応器の内部において、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を併発させるオートサーマル改質反応により水素を製造する方法であって、

上記改質反応器は、所定のガス流路を有し、主として発熱反応である部分酸化改質反応を起こすための第 1 触媒を含む第 1 領域と、所定のガス流路を有し、主として吸熱反応である水蒸気改質反応を起こすための第 2 触媒を含む第 2 領域とを備え、

上記第 1 領域における部分酸化改質反応を当該第 1 領域の中間位から開始させ、

上記第 1 領域と上記第 2 領域との間で熱伝導を行わせる、水素の製造方法。

10

【請求項 2】

上記第 1 触媒は、銅 - 亜鉛系の触媒を 300 以上に加熱して得られたものである、請求項 1 に記載の水素の製造方法。

【請求項 3】

上記第 1 触媒は、金属銅または酸化銅のうち少なくとも 1 種を含むものである、請求項 1 に記載の水素の製造方法。

【請求項 4】

上記炭化水素系原料は、メタノール、エタノールおよびジメチルエーテルからなる群より選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水素の製造方法。

【請求項 5】

気化状態の炭化水素系原料と酸素と水と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併発させる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ための改質反応器であって、

所定のガス流路を有し、主として発熱反応である部分酸化改質反応を起こすための第 1 触媒を含む第 1 領域と、所定のガス流路を有し、主として吸熱反応である水蒸気改質反応を起こすための第 2 触媒を含む第 2 領域とを備え、

上記第 1 領域と上記第 2 領域とは、熱伝導性の隔壁を挟んで隣接して配置されており、

上記第 1 触媒は、上記第 1 領域における中間位から下流側に充填されている、改質反応器。

20

【請求項 6】

上記第 1 触媒は、銅 - 亜鉛系の触媒を 300 以上に加熱して得られたものである、請求項 5 に記載の改質反応器。

30

【請求項 7】

上記第 1 触媒は、金属銅または酸化銅のうち少なくとも 1 種を含むものである、請求項 5 に記載の改質反応器。

【請求項 8】

上記第 1 領域は上記第 2 領域よりも上流側に位置し、上記第 1 領域におけるガス流路の下流端と上記第 2 領域におけるガス流路の上流端とが連通している、請求項 5 に記載の改質反応器。

【請求項 9】

上記第 1 触媒は、部分酸化改質反応を伴わない充填材によって希釈された状態である、請求項 5 に記載の改質反応器。

40

【請求項 10】

上記第 1 領域におけるガス流路の上流部には、部分酸化改質反応を伴わない充填材が充填されている、請求項 5 に記載の改質反応器。

【請求項 11】

上記炭化水素系原料は、メタノール、エタノールおよびジメチルエーテルからなる群より選択される、請求項 5 ~ 10 のいずれかに記載の改質反応器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、炭化水素系原料を含む混合原料から、オートサーマル改質法により水素を含む改質ガスを得る方法、およびこの方法を適切に行うための改質反応器に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

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系原料を用い、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系原料と酸素から水素と二酸化炭素が発生し、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系原料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。例えば炭化水素系原料としてメタノールを用いる場合の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。これらの反応は、いずれも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-亜鉛系触媒が用いられる。

10

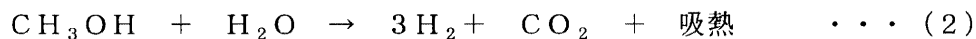
【 0 0 0 3 】

【 化 1 】



20

【 化 2 】



【 0 0 0 4 】

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。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、例えば炭化水素系原料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、過度な温度上昇を招いて触媒活性が損なわれる虞がある。その一方、改質反応器のガス流路の下流側では、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、次第に温度が低下して水蒸気改質反応が十分に行われなくなる。また、改質触媒(銅-亜鉛系触媒)においては、酸素の影響を受けて触媒活性が低下する。

30

【 0 0 0 5 】

上記の触媒活性の低下の問題に対し、改質触媒に貴金属種を添加して触媒活性の低下を抑制したり、定期的に改質触媒を還元して触媒活性を賦活させる方法が提案されている(例えば、特許文献1を参照)。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、定期的に改質触媒を還元する従来方法では、改質反応器を含めた水素製造システムにおいて、長時間連続運転が出来ず、水素製造の効率が悪くなってしまふ。加えて、上述したように、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応における反応速度の相違に起因して改質反応器内の熱バランスが崩れると、オートサーマル改質法の系全体としてオートサーマル改質反応を長時間持続することが出来ないといった問題もある。

40

【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開2001-226103号公報

【 発明の開示 】

【 0 0 0 8 】

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、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、長時間連続運転を可能とすることを目的としている。

50

【 0 0 0 9 】

本発明の第 1 の側面によって提供される水素の製造方法は、気化状態の炭化水素系原料と酸素と水とを含む混合原料から、水素を含有する改質ガスを生じさせるための改質反応器の内部において、部分酸化改質反応および水蒸気改質反応を併発させるオートサーマル改質反応により水素を製造する方法であって、上記改質反応器は、所定のガス流路を有し、主として発熱反応である部分酸化改質反応を起こすための第 1 触媒を含む第 1 領域と、所定のガス流路を有し、主として吸熱反応である水蒸気改質反応を起こすための第 2 触媒を含む第 2 領域とを備え、上記第 1 領域における部分酸化改質反応を当該第 1 領域の中間位から開始させ、上記第 1 領域と上記第 2 領域との間で熱伝導を行わせることを特徴としている。

10

【 0 0 1 0 】

本発明の第 2 の側面によって提供される改質反応器は、気化状態の炭化水素系原料と酸素と水と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併発させる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ための改質反応器であって、所定のガス流路を有し、主として発熱反応である部分酸化改質反応を起こすための第 1 触媒を含む第 1 領域と、所定のガス流路を有し、主として吸熱反応である水蒸気改質反応を起こすための第 2 触媒を含む第 2 領域とを備え、上記第 1 領域と上記第 2 領域とは、熱伝導性の隔壁を挟んで隣接して配置されており、上記第 1 触媒は、上記第 1 領域における中間位から下流側に充填されていることを特徴としている。

【 0 0 1 1 】

好ましくは、上記第 1 触媒は、銅 - 亜鉛系の触媒を 3 0 0 以上に加熱して得られたものである。

20

【 0 0 1 2 】

好ましくは、上記第 1 触媒は、金属銅または酸化銅のうち少なくとも 1 種を含むものである。

【 0 0 1 3 】

好ましくは、上記炭化水素系原料は、メタノール、エタノールおよびジメチルエーテルからなる群より選択される。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、上記第 1 領域および上記第 2 領域は、上記第 1 領域が上流側に位置するとともに上記第 2 領域が下流側に位置し、上記第 1 領域におけるガス流路の下流端と上記第 2 領域におけるガス流路の上流端とが連通するように構成されている。

30

【 0 0 1 5 】

好ましくは、上記第 1 触媒は、部分酸化改質反応を伴わない充填材によって希釈された状態で配されている。

【 0 0 1 6 】

好ましくは、上記第 1 領域におけるガス流路の上流部には、部分酸化改質反応を伴わない充填材が充填されている。

【 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。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 本発明に係る改質反応器の概略構造を示す断面図である。

【 図 2 】 図 1 の I I - I I 線に沿った断面図である。

【 図 3 】 本発明の実施例における改質反応部の温度分布を表すグラフである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

図 1 は、本発明に係る改質反応器 1 の概略構造を示す断面図である。この改質反応器 1 は、気化状態とされた炭化水素系原料を含む混合原料から、部分酸化改質反応および水蒸

50

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、外側容器 2 と内管 3 とを含む二重管構造を有し、当該外側容器 2 と内管 3 とで規定される空間内に改質反応部 4 を備えている。

【 0 0 2 0 】

外側容器 2 は、閉端管状構造を有し、その下端には原料導入口 2 1 が設けられ、下端近傍には改質ガス導出口 2 2 が設けられている。外側容器 2 は、例えばステンレス鋼で形成されている。

【 0 0 2 1 】

図 1 および図 2 に示すように、内管 3 は、一定の厚みの壁を有する円筒状であり、外側容器 2 の内部に設けられている。内管 3 は、その下端が外側容器 2 の内底面に対して例えば溶接などの手法により取り付けられている。内管 3 の下端は原料導入口 2 1 と連通するとともに、内管 3 の下端と外側容器 2 の内底面との間には隙間が存在しない。内管 3 の上端は、外側容器 2 内で開放されている。これにより、外側容器 2 の内部においては、原料導入口 2 1 から内管 3 の内部空間、外側容器 2 の上部空間、および外側容器 2 と内管 3 の間の空間により、改質ガス導出口 2 2 に至るまでガスが流れる流路が形成されている。内管 3 は、ステンレス鋼など熱伝導性を有する素材で構成されている。

【 0 0 2 2 】

改質反応部 4 は、改質触媒が充填されている部位であり、内管 3 の内側に位置する円柱状の第 1 領域 4 1 と、この第 1 領域 4 1 に対して内管 3 を挟んで隣接して位置（外側容器 2 と内管 3 の間）する円筒状の第 2 領域 4 2 と、これらの第 1 および第 2 領域 4 1 , 4 2 を連通させる連通領域 4 3 とから構成されている。第 1 領域 4 1 は、内管 3 と、内管 3 の軸方向に離間した一対の仕切部材 5 とによって規定されている。第 2 領域 4 2 は、外側容器 2 と、内管 3 と、外側容器 2 と内管 3 の間において内管 3 の軸方向に離間した一対の仕切部材 6 とによって規定されている。この結果、内管 3 は、隣接する第 1 領域 4 1 および第 2 領域 4 2 を区画する隔壁としての役割を担う。仕切部材 5 , 6 は、例えばパンチングプレートで形成されており、気化状態とされた混合原料や改質ガスを通過させつつ改質触媒を封じ込めることができる。

【 0 0 2 3 】

第 1 領域 4 1 におけるガス流路の上流部 4 1 1 には、部分酸化改質反応を伴わない充填材が充填されている。この充填材としては、例えば蓄熱機能を有するアルミナボールが挙げられる。第 1 領域 4 1 におけるガス流路の下流部 4 1 2 には、第 1 触媒が充填されている。この第 1 触媒は、主として部分酸化改質反応に関与するものであり、例えば銅 - 亜鉛系触媒を 300 以上に加熱して酸化触媒に変換したものが用いられる。特に 350 以上に加熱すると、上記式 (2) で示した改質反応に対する活性が失われる一方、上記式 (1) で示した部分酸化改質反応に対する活性が顕著に現れる。したがって、この熱処理した銅 - 亜鉛系触媒は、酸化物（酸化銅 + 酸化亜鉛）の形態で用いるのが好適である。また、本実施形態では、上記第 1 触媒は、アルミナボールなどの部分酸化改質反応に関与しない充填材によって希釈された状態で充填されている。上記第 1 触媒の配合比率は、例えば 10 ~ 70 体積 % とされる。

【 0 0 2 4 】

第 2 領域 4 2 、および連通領域 4 3 には、第 2 触媒が充填されている。この第 2 触媒は、主として水蒸気改質反応に関与するものであり、例えば加熱処理を施さない銅 - 亜鉛系触媒が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

上記構成の改質反応器 1 を含む水素製造システム（全体は図示せず）を稼働させると、原料ガス導入口 2 1 から外側容器 2 内に混合原料が導入される。混合原料は、炭化水素系原料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定の反応温度（例えば 200 ~ 250 ）まで加熱される。上記炭化水素系原料としては、例えばメタノール、エタノール、ジメチルエーテルが挙げられる。以下の実施形態の説明

10

20

30

40

50

においては、炭化水素系原料としてメタノールを用いるものとする。混合原料に含まれる酸素の供給源は、例えば空気や酸素濃度が高められた酸素富化ガスである。

【 0 0 2 6 】

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、内管 3 の内側に位置する上流側の第 1 領域 4 1 を通過して内管 3 の上端から連通領域 4 3 に進入し、外側容器 2 と内管 3 の間に位置する下流側の第 2 領域 4 2 を通過して改質ガス導出口 2 2 に導かれる。図 1 に表された矢印は、外側容器 2 内におけるガスの流れを示す。改質反応部 4 においては、改質触媒の作用により、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。

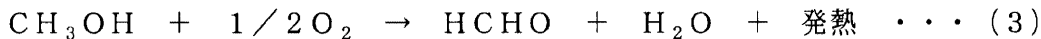
10

【 0 0 2 7 】

具体的には、第 1 領域 4 1 の上流部 4 1 1 においては、混合原料が反応することなく通過する。次いで、第 1 領域 4 1 の下流部 4 1 2 においては、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、第 1 触媒の酸化作用により、上記式 (1) の反応式で表される発熱反応が起こる。また、副反応として、下記の式 (3) の反応式で表される発熱反応も起こりうる。

【 0 0 2 8 】

【 化 3 】



20

【 0 0 2 9 】

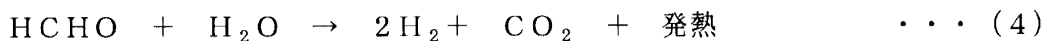
ここで、混合原料が下流部 4 1 2 に進入すると、比較的反應速度の速い部分酸化改質反応が進行し、下流部 4 1 2 内の温度が急激に上昇する。その結果、第 1 領域 4 1 におけるガス流路の中間位において、温度分布のピークである高温部が位置することになる。

【 0 0 3 0 】

連通領域 4 3 および第 2 領域 4 2 においては、主としてメタノールの水蒸気改質反応が進行する。即ち、第 2 触媒の作用により、上記 (2) の反応式で表される吸熱反応が起こる。また、副反応として、上記式 (3) で生じたホルムアルデヒドから、下記の式 (4) の反応式で表される改質反応 (発熱反応) も起こりうる。

【 0 0 3 1 】

【 化 4 】



30

【 0 0 3 2 】

本実施形態では、改質反応部 4 内の温度が所定の範囲内に維持されるように、各反応で消費されるメタノールの割合 (即ち各反応の比率) が設定されている。即ち、改質反応部 4 においては、オートサーマル改質反応が進行する。

【 0 0 3 3 】

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。化学的な手法を用いる場合には、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を用いる場合には、窒素を効率よく除去する観点から、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水素を分離するのが好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

本実施形態のように、改質反応部 4 の上流側の第 1 領域 4 1 と下流側の第 2 領域 4 2 とが熱伝導性の内管 3 (隔壁) を挟んで隣接して配置された構成では、発熱反応である部分酸化改質反応と吸熱反応である水蒸気改質反応の反應速度の相違に起因する改質反応部 4 での熱バランスの不安定さを解消することができる。連通領域 4 3 を経て折返して第 2 領域 4 2 を通流するガスは、吸熱反応である水蒸気改質反応が優位に進行して徐々に温度が低下するが、上述のように第 1 領域 4 1 の中間位が温度ピークの高温部であることから、

50

この高温部から内管 3 を介した伝熱により温度が再び上昇し、吸熱反応である水蒸気改質反応が十分に進行し、全体メタノール反応率も改善される。

【 0 0 3 5 】

以上のように、上記改質反応器 1 を用いた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 6 】

また、本実施形態においては、第 1 領域 4 1 に充填された第 1 触媒は、蓄熱機能を有するアルミナボールによって希釈されている。これにより、第 1 領域 4 1 での発熱反応（部分酸化改質反応）による過度の温度上昇が抑制される。加えて、第 1 領域 4 1 における温度ピーク後の温度低下を緩やかにして高温領域を保持することができ、第 2 領域 4 2 への伝熱効果を高めることができる。このように第 1 領域 4 1 の第 1 触媒を希釈する構成は、改質反応部 4 内の温度分布を調整することが可能であり、折返し構造による伝熱効果を有効に発揮するうえで好適である。

【 0 0 3 7 】

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この改質反応器を用いた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 8 】

例えば、第 1 領域 4 1 に配される第 1 触媒としては、金属銅や酸化銅を用いることも可能である。銅触媒の場合、酸化触媒としての機能が付与できればよいので、多くの方法で作製することが可能である。表面積を増やす観点から、金属銅そのものをフィラメント状にする、あるいはハニカム構造とすることにより第 1 触媒を構成してもよい。

【 0 0 3 9 】

改質反応器 1 の構成としては、例えば、外側容器 2 の外周を取り巻くようにジャケット部を設け、当該ジャケット部に加熱媒体を通流させてもよい。このような構成によれば、外側容器などから放熱されることによる熱エネルギーの損失分を補うことができる。

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

次に、本発明の有用性を実施例により説明する。

【 0 0 4 1 】

本実施例では、下記の具体的な構成を有する改質反応器 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発生させた。

【 0 0 4 2 】

〔 改質反応器 〕

改質反応器 1 の外側容器 2 は、ステンレス管（外径：156 mm，内径：150 mm，全長：1050 mm）により構成した。内管 3 は、ステンレス管（外径：84 mm，内径：80 mm，全長：900 mm）により構成した。第 1 領域 4 1 の上流部 4 1 1 には、アルミナボール（粒径：3 mm）を充填高さ 300 mm で充填した。第 1 領域 4 1 の下流部 4 1 2 には、第 1 触媒としての熱処理済みの銅 - 亜鉛系触媒（粒径：3 mm）とアルミナボール（粒径：3 mm）の混合物を充填高さ 450 mm で充填した。触媒とアルミナボールの混合比率は 3：7 とした。熱処理済みの銅 - 亜鉛系触媒は、400 以上の高温で処理されたものを用いた。第 2 領域 4 2 および連通領域 4 3 には、第 2 触媒としての熱処理を施していない銅 - 亜鉛系触媒（粒径：3 mm）を充填高さ 750 mm で充填した。

【 0 0 4 3 】

〔 水素の製造 〕

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 0.46 kmol/h、水が 0.69 kmol/h、空気が 80 Ndm³/min（N：標準状態）（純酸素換算で 0.0446 kmol/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、230 であった。

【 0 0 4 4 】

改質反応器 1 から導出された改質ガスは、P S A ガス分離装置によって水素が濃縮分離され、純度約 99.8% の製品水素ガスを得た。当該製品水素ガスの取得量は、21 Nm³ / h であった。また、投入したメタノール量に対する全反応率（全体メタノール反応率）は、約 93% であり、改質ガスのドライ換算での概略組成は、水素が 67%、二酸化炭素が 25%、窒素が 7.4%、一酸化炭素が 0.5%、アルゴンが 0.1% であった。

【 0 0 4 5 】

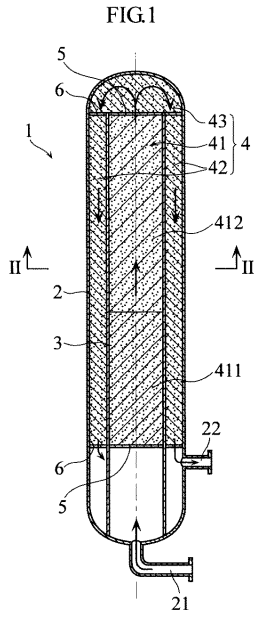
〔改質反応部の温度分布〕

本実施例においては、定常稼動時における改質反応部 4 の温度分布を調査した。温度分布の調査は、第 1 領域 4 1 の下流部 4 1 2、および第 2 領域 4 2 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。当該測定ポイントは、第 1 領域 4 1 および第 2 領域 4 2 におけるガスの流れ方向に沿った所定の軸上に変位して設定された。第 1 領域 4 1 および第 2 領域 4 2 には、上記軸に沿って移動可能に温度計を配置した。そして、当該温度計の測定部の位置を上記軸上において変位する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。

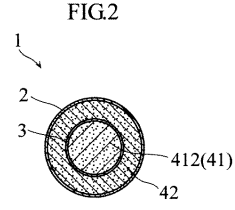
【 0 0 4 6 】

図 3 は、第 1 領域 4 1 および第 2 領域 4 2 の温度分布を表すグラフである。同図の横軸は、第 1 領域 4 1 および第 2 領域 4 2 のガスの流れ方向の経路長さ 1500 mm（第 1 領域 4 1 における充填高さである 750 mm と第 2 領域 4 2 における充填高さである 750 mm との合計）において、第 1 領域 4 1 の上流側端部を基点とするガスの流れ方向への測定ポイントまでの変位量を表す。同図の縦軸は、当該測定ポイントの測定温度を表す。図 3 によく表れているように、第 1 領域 4 1（同図横軸の 750 mm までの範囲）では、温度ピークである高温部（約 450 以上）が中間位に位置していることが確認できた。第 2 領域 4 2（同図横軸の 750 mm を超えた範囲）に入ると、吸熱反応である水蒸気改質反応が優位に進行して一旦温度が低下するが、230 を下回ることはなかった。これは、第 1 領域 4 1 において主として進行する部分酸化改質反応により生じた熱エネルギーが内管 3 を介して第 2 領域 4 2 に伝達されたことによるものと考えられる。そして、第 2 領域 4 2 の中間位では、第 1 領域 4 1 における温度ピーク領域からの伝熱により再び温度が上昇した。そして、第 2 領域 4 2 の後半部分においても 230 を下回ることはなかった。これは、第 1 領域 4 1 の上流部 4 1 1 に充填されたアルミナボールからの伝熱が寄与していると考えられる。このように、第 2 領域 4 2 においては、その全体を通じて 230 以上となっており、水蒸気改質反応が十分に進行していると考えられる。

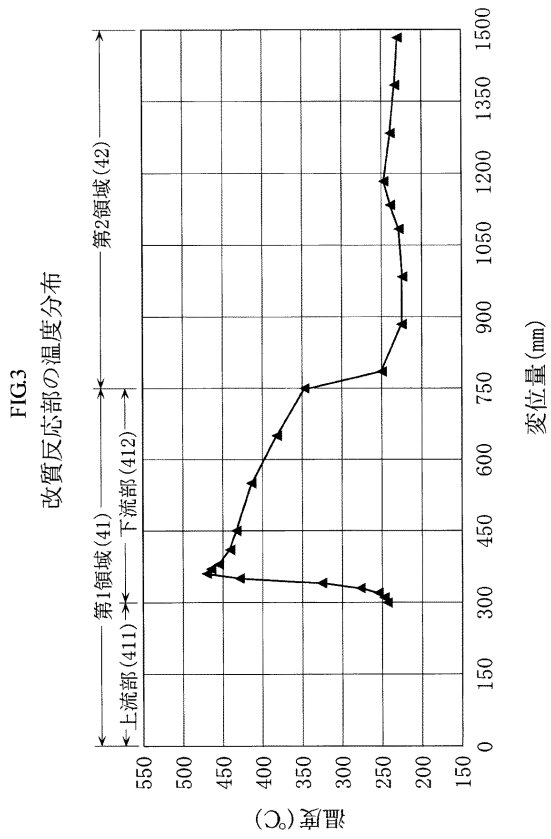
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2008/060294
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 1996-2008 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008		
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 2002-211903 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims 1, 13; Par. Nos. [0013] to [0023], [0026], [0041] to [0048]; Fig. 6 (Family: none)	1, 5, 8 2-4, 6, 7, 11 9, 10
Y	JP 2003-135968 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 13 May, 2003 (13.05.03), Claim 1; Par. Nos. [0018] to [0023], [0028], [0029]; example 1 (Family: none)	2-4, 6, 7, 11
<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 26 August, 2008 (26.08.08)		Date of mailing of the international search report 09 September, 2008 (09.09.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060294

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 2007-039322 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 15 February, 2007 (15.02.07), Claim 5; Par. Nos. [0053], [0084] to [0090]; Fig. 10 (Family: none)	1-11
A	JP 2007-054721 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 08 March, 2007 (08.03.07), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0025] (Family: none)	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 8 / 0 6 0 2 9 4	
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号	
X Y A	JP 2002-211903 A (日産自動車株式会社) 2002.07.31, 【請求項1】, 【請求項13】, 【0013】 - 【0023】, 【0026】, 【0041】 - 【0048】, 【図6】 (ファミリーなし)	1, 5, 8 2-4, 6, 7, 11 9, 10	
Y	JP 2003-135968 A (日産自動車株式会社) 2003.05.13, 【請求項1】, 【0018】 - 【0023】, 【0028】, 【0029】, 実施例1 (ファミリーなし)	2-4, 6, 7, 11	
<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 26.08.2008		国際調査報告の発送日 09.09.2008	
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 8 / 0 6 0 2 9 4
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
A	JP 2007-039322 A (三菱重工業株式会社) 2007.02.15, 【請求項5】, 【0053】, 【0084】 - 【0090】, 【図10】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-054721 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.03.08, 【請求項1】, 【0003】, 【0025】 (ファミリーなし)	1-11

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, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 高田 吉則

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 EA06 EA07 EB14 EB24 EB37 EB46 EC01 EC08
4G169 AA11 BC31A BC31B BC35A BC35B CC07 CC17 DA05 EA01Y EB18Y

(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。